

**IV Международная конференция
«Современные синтетические методологии
для создания лекарственных препаратов
и функциональных материалов»
(MOSM 2020)**

Екатеринбург, 16–20 ноября 2020 года

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

**4th International Conference
«Modern Synthetic Methodologies for
Creating Drugs and Functional Materials »
(MOSM 2020)**

Yekaterinburg, 16–20 November, 2020

BOOK OF ABSTRACTS

Введение

4-я Международная научно-практическая конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM2020) проводилась на базе Инновационного центра химико-фармацевтических технологий (ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина») с 16 по 20 ноября 2020 года. В конференции приняли участие более 250 ученых из России и стран ближнего и дальнего зарубежья.

В сферу охвата конференции входило не только применение современных синтетических методов, в том числе методов зеленой химии, для синтеза новых органических соединений и функциональных материалов, но и синтез и применение новых хемосенсоров и флуорофоров, методы химии окружающей среды, неорганическая химия и биохимия, физика и биофизика, а также сельскохозяйственная химия и современные методы защиты растений.

**Конференция проходила при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-03-22034**

**Конференция проходила при поддержке ФГАОУ ВО «УрФУ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», ФГБУН
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского
отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН)**

.

СОСТАВ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА КОНФЕРЕНЦИИ:**ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:**

Чупахин О.Н., профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ, академик РАН, научный руководитель Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской Академии Наук.

СОПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

Кокшаров В.А., Ректор УрФУ.

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ:

Чарушин В.Н., профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ, академик РАН, директор Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской Академии Наук;

Русинов В.Л., заведующий кафедрой органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ, член.корр. РАН;

Салютин В.И., зам. директора ИОС УрО РАН по научной работе, член.корр. РАН.

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ И ОТВЕТСТВЕННЫЙ КООРДИНАТОР:

Зырянов Г.В., профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ, профессор РАН.

УЧЕНЫЕ СЕКРЕТАРИ:

Тания О.С., ст. преподаватель кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ;

Юрк В.М., ст. преподаватель кафедры химической технологии топлива и промышленной экологии.

ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА:

Вараксин М.В., директор ХТИ УрФУ;

Кружаев В.В., зам. проректора по науке УрФУ;

Козицина А.Н., директор Инновационного центра Химико-фармацевтических технологий ХТИ УрФУ;

Германенко А.В., директор ИЕНиМ;

Кисилева И.С., зав. каф. экспериментальной биологии и биотехнологий ИЕНиМ;

Ельцов О.С., зам. директора Инновационного центра Химико-фармацевтических технологий ХТИ УрФУ;

Сосновских В.Я., зав. кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений ИЕН УрФУ;

Бакулев В.А., зав. кафедрой технологии органического синтеза ХТИ УрФУ;

Марков В.Ф., зав. каф. физической и коллоидной химии ХТИ;

Уломский Е.Н., профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ;

Носова Э.В., профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ;

Сантра С., старший научный сотрудник Инновационного центра Химико-фармацевтических технологий ХТИ УрФУ;

Мукерджи А., инженер-исследователь Химико-фармацевтического центра ХТИ;

Рахман М., старший научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ;

Гуда М.Р., старший научный сотрудник Инновационного центра Химико-фармацевтических технологий ХТИ УрФУ;

Гржегоржевский К.В., старший научный сотрудник отдела химического материаловедения, ИЕНиМ УрФУ;

Саватеев К.В., младший научный сотрудник Проблемной лаборатории физиологически активных веществ ХТИ УрФУ;

Мосеев Т.Д., инженер-исследователь кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ;

Цейтлер Т.А., младший научный сотрудник Проблемной лаборатории физиологически активных веществ ХТИ УрФУ;

Смышляева Л.А., младший научный сотрудник Проблемной лаборатории физиологически активных веществ ХТИ УрФУ;

Халымбаджа И.А., младший научный сотрудник Проблемной лаборатории физиологически активных веществ ХТИ УрФУ;

Криночкин А.П., младший научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ;

Копчук Д.С., младший научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ;

Глухарева Т.В., доцент кафедры технологии органического синтеза ХТИ УрФУ;

Калинина Т.А., инженер кафедры технологии органического синтеза ХТИ УрФУ;

Ковалева Е.Г., профессор кафедры технологии органического синтеза ХТИ УрФУ.

СОСТАВ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА КОНФЕРЕНЦИИ**ПРЕДСЕДАТЕЛЬ:**

Чупахин О.Н., профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ, академик РАН, научный руководитель Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской Академии Наук.

СОПРЕДСЕДАТЕЛЬ:

Чарушин В.Н., профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ, академик РАН, директор Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской Академии Наук.

ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА:

Русинов В.Л., заведующий кафедрой органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ, член.корр. РАН;

Салоутин В.И., зам. директора ИОС УрО РАН по научной работе, член. корр. РАН;

Зырянов Г.В., профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ, профессор РАН.

СЕКРЕТАРЬ:

Тания О.С., ст. преподаватель кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ.

ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО ОРГКОМИТЕТА:

Вараксин М.В., директор ХТИ УрФУ;

Кружаев В.В., зам-проректора по науке УрФУ;

Козицина А.Н., директор Инновационного центра Химико-фармацевтических технологий ХТИ УрФУ;

Хомяков А.П., заведующий кафедрой «Машины и аппараты химических производств» ХТИ УрФУ;

Мажи А., профессор (Университет Висва-Бхарати, Индия);

Цирандур Суреш Редди, профессор (Университет Шри-Венкатисвара, Индия);

Дас П., профессор (Институт технологий Гималайских биоресурсов, Индия);

Ли Ф., профессор (Институт химии Китайской академии наук, Китай);

Ванг Ж., профессор (Пекинский Университет Химической Технологии, Китай);

Цуркан М., профессор (Институт полимерных исследований имени Лейбница, Германия);

Маес Б., профессор (Университет Антверпена, Бельгия).

НАУЧНЫЕ РЕДАКТОРЫ СБОРНИКА:

Зырянов Г.В., профессор кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ, профессор РАН;

Сантра С., старший научный сотрудник кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ;

Тания О.С., ст. преподаватель кафедры органической и биомолекулярной химии ХТИ УрФУ.

PLENARY LECTURES

PL-1

NEW HIGHLY EFFICIENT CATALYTIC SYSTEMS BASED ON MULTIDENTATE POLYMER PARTICLES, FORMED BY SELF-ASSEMBLY OF CALIX[4]ARENES*

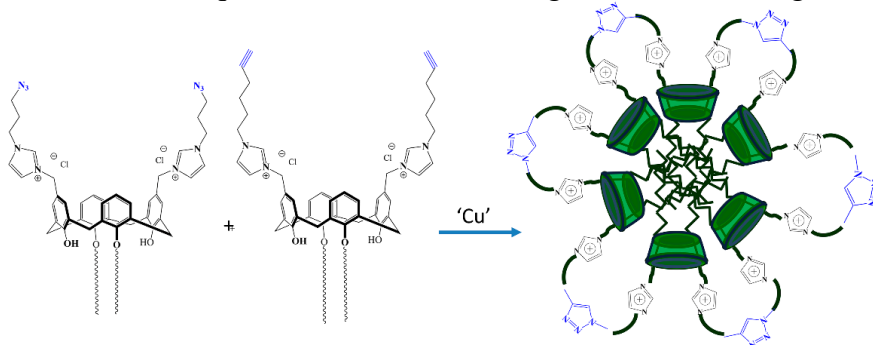
S. Antipin,^{1,2} V. A. Burilov,¹ B. Kh. Gafiatullin,¹ R. I. Garipova,¹
D. A. Mironova,¹ E. D. Sultanova,¹ S. E. Solovieva^{1,2}

¹Kazan Federal University, 18 Kremlin St, Kazan, 420008, Russia. E-mail: iantipin54@yandex.ru

²Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry,
FRC Kazan Scientific Center of RAS, 8 Arbuzov St, Kazan, 420088, Russia

Abstract. Metal complex catalysis, allowing modification of molecules with atomic precision, leads to a significant saving of resources and by-products decrease and, therefore, completely corresponds to several principles of “green chemistry”. However, it should be worth considering that homogeneous metal complex catalysts can be used only once. Taking into account the high cost of noble metals, the use of homogeneous catalysts becomes a very expensive procedure, especially in industrial scale.

In recent decades, this problem has been successfully solved by anchoring effective catalytic systems on a support, which makes it possible to use them in reactions many times. Typically, in supported catalysts a catalytic act occurs on the surface of the catalyst without engaging the support itself. However, nature itself offers a slightly different model of an effective catalyst. If we look at the functioning of metalloenzymes, catalytic transformations occur in an active “pocket”, the functions of which, in addition to directly chemical transformation, include the binding of substrates and their corresponding orientation. Thus, the presence of “pockets” can give a significant increase of activity and selectivity. Considering the above, the nature of the support plays an important role in the activity and selectivity of the final catalyst. The use of macrocycles having a hydrophobic cavity for the design of metal complex catalysts provides a large surface area and the presence of reaction “pockets”. Macrocyclic amphiphiles allow to form the “core” of the particle using self-assembly in aqueous solutions, and the presence of appropriate functional groups in the macrocycle allows subsequent covalent crosslinking to fix the resulting “core”.



Scheme 1. Representation of covalent fixation of calixarene aggregates using “click” approach.

In this talk, it will be discussed the design and synthesis of bifunctional macrocyclic compounds, combining an amphiphilic motif with functional groups for covalent fixation, which can form stable colloids in aqueous solutions and development of a synthetic procedure for the multidentate NHC carriers based on the self-assembly of macrocycles and further covalent fixation of the aggregate in aqueous solutions. Obtained NHC carriers can act as multidentate ligands – carriers for catalytically active d-metals and was used in catalysis.

* The author s gratefully acknowledge of the RSF (19-13-00095) and RFBR (19-03-00519) for the financial support.

PL-2

HYPERVALENT IODINE(III) PROMOTED RING-REARRANGEMENT
AND ARYLATION STRATEGIES**Dhananjay Bhattacharjee,^{*a} G. V. Zyryanov,^{a,b} S. Santra,^a Pralay Das^c**^a*Department of Organic and Biomolecular Chemistry, Chemical Engineering Institute, Ural Federal University, 19 Mira St, Yekaterinburg, K-2 620002, Russian Federation.*

E-mail: bhattacharjee130@gmail.com

^b*I. Ya. Postovskiy Institute of Organic Synthesis, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, 22 S. Kovalevskoy St, Yekaterinburg, 620219, Russian Federation*^c*Natural Product Chemistry & Process Development, CSIR-Institute of Himalayan Bioresource Technology, Palampur -176061, H.P. INDIA*

Abstract. The chemistry of hypervalent iodine(III) reagents have widely been explored in many organic transformations for the construction of C-C as well as C-N bonds especially for their environmentally benign behavior, low toxicity and milder reaction conditions. The synthetic usefulness of such reagents has been experienced in many ring transformations as well as arylation reactions due to their excellent yield of the products and selectivities.

In this present context, we have showed the role of HTIB and NaN₃ in the ring contraction of rigid exocyclic- β -enaminones for the synthesis of cyanocyclopentanones and concurrent cyanation without direct use of cyanating agent under milder reaction conditions.¹ The prepared cyanocyclopentanones were then converted into δ -valerolactam molecules by PIFA mediated ring expansion reactions with detailed mechanistic investigation.² The structure of the final ring contraction as well as expansion products were further established by single crystal XRD analysis.

On the other hand, The phenyliodine(III) diacetate in presence of K₂CO₃ in acetonitrile solvent has been found to be an excellent combination for the intermolecular N-arylation aromatization of exocyclic- β -enaminones for the synthesis of triarylaminophenols.³ Wide range of symmetric as well as asymmetric triarylaminophenols were prepared under metal free reactions which complements the transition metal catalyzed N-arylation reactions. The regioselective intramolecular arylation of exocyclic- β -enaminones has also been achieved by the combination of HTIB and AgSbF₆ in dichloroethane solvent for the synthesis of carbazole and Imidazopyridine type of molecules in good to excellent yield.⁴ The detailed mechanism of the C-C and C-N bond formation reaction has been established with spectroscopic evidences.

References

1. Bhattacharjee, D.; Thakur, V.; Sharma, S.; Kumar, S.; Bharti, R.; Reddy, C. B.; Das, P. *Adv. Synth. Catal.* 2017, **359**, 2209.
2. Bhattacharjee, D.; Shaifali.; Kumar, A.; Sharma, A.; Purohit, R.; Das, P. *Org. Biomol. Chem.*, 2020, **18**, 745.
3. Bhattacharjee, D.; Thakur, V.; Shil, A. K.; Das, P. *Adv. Synth. Catal.* 2017, **359**, 2202.
4. Bhattacharjee, D.; Ram, S.; Chauhan, A. S.; Yamini, Sheetal, and Das, P. *Chem. Eur. J.* 2019, **25**, 5934.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Science Foundation (# 20-73-10205) and the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-53-55002).

PL-3

NANO-COMPOSITE MATERIALS AS EFFICIENT CATALYST FOR CO/CO₂ FIXATION REACTIONS USING OXALIC ACID AS C1 SUCRE

Dhananjay Bhattacharjee,*^a G. V. Zyryanov,^{a,b} S. Santra,^a Pralay Das^c

^a*Department of Organic and Biomolecular Chemistry, Chemical Engineering Institute, Ural Federal University, 19 Mira St, Yekaterinburg, K-2 620002, Russian Federation.*

E-mail: bhattacharjee130@gmail.com

^b*I. Ya. Postovskiy Institute of Organic Synthesis, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, 22 S. Kovalevskoy St, Yekaterinburg, 620219, Russian Federation*

^c*Natural Product Chemistry & Process Development, CSIR-Institute of Himalayan Bioresource Technology, Palampur -176061, H.P. INDIA*

Abstract. Transition metal catalyzed carbonylation reactions have become most sought-after technology for the utilization of toxic gases such as carbon monoxide and carbon dioxide. These gases are important C1 building block for the development of industrial core technology through the conversion of bulk and fine chemicals into useful compounds.^[1] However, the direct use of these gases has been restricted because of their inherent toxicity, need of sophisticated reactors and careful handling of such instruments as the ppm level of gas leakage may cause serious problems. The introduction of solid CO-surrogates therefore highly desirable for the carbonylative transformation which must be safe to handle, stable at ambient temperature and cost effective.^[2]

Last few years, our group has been dedicatedly involved for applications of oxalic acid as a bench stable C1 source for different challenging organic synthesis. First time, we have applied oxalic acid as a C1 source for carboxylation reaction of aryl halides, alkenylsilanes, and organoboronic acids.^{3a} Further, we have applied oxalic acid as *in situ* or *ex situ* C1 source for different challenging reactions such as [2+2+1]-reductive cycloaddition reactions of terminal alkynes,^{3b} carbonylative annulation of aryl halides to 2-aryl quinazolinones,^{3c} aminocarbonylation of aryl halides with amines,^{3d} synthesis of 3-substituted 2-quinolones,^{3e} carbonylative Sonogashira reaction for α , β -alkynyl ketones,^{3f} reductive carbonylation of nitroarenes to N-aryl formamides,^{3g} semi-synthesis of pyrrolone-fused benzosuberones,^{3h} etc. Most of the reactions were performed under our developed Pd@PS, Rh@PS, Au@PS nano-catalytic conditions and further extended for Pd/C, homogeneous palladium and nickel catalytic conditions. Several recent reports on this work by some other groups also reflected the potential and vast applications of oxalic acid as C1 precursor.⁴

References

1. Brennfuhrer, A.; Neumann, H.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4114-4133.
2. Wu, L.; Liu, Q.; Jackstell, R.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6310-6320. 5352-5355.
3. (a) A. K. Shil, S. Kumar, C. B. Reddy, S. Dadhwal, V. Thakur, P. Das, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5352; (b) N. R. Guha, V. Thakur, D. Bhattacharjee, R. Bharti, P. Das, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358*, 3743; (c) S. Ram, Shaifali, A. S. Chauhan, Sheetal, A. K. Sharma, P. Das, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 14506; (d) C. B. Reddy, S. Ram, A. Kumar, R. Bharti, P. Das, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 4067. (e) V. Thakur, A. Sharma, Yamini, N. Sharma, P. Das, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 426; (f) Shaifali, S. Ram, V. Thakur, P. Das, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 7036; (g) V. Thakur, A. Kumar, N. Sharma, A. K. Shil, P. Das, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 432; (h) R. Bharti, C. B. Reddy, P. Das, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 4626.
4. (a) C. Shao, A. Lu, X. Wang, B. Zhou, X. Guan, Y. Zhang, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 5033; (b) Monroe, H. Salembier, T. Bousquet, S. Pellegrini, L. Pe linskia, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 2699.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-53-55002)

PL-4

REGIOSELECTIVE C–H FUNCTIONALIZATION OF INDAZOLES AND IMIDAZOPYRIDINES

Dr. Alakananda Hajra^a and Grigory V. Zyryanov^{b,c}^aDepartment of Chemistry, Visva-Bharati University, Santiniketan-731235, WB, India^bDepartment of Organic and Biomolecular Chemistry, Chemical Engineering Institute, Ural Federal University, 19 Mira St, Yekaterinburg, K-2 620002, Russian Federation.

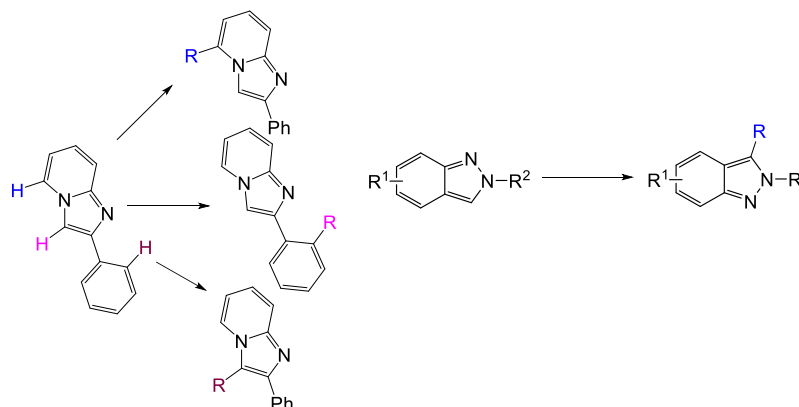
E-mail: bhattacharjee130@gmail.com

^cI. Ya. Postovskiy Institute of Organic Synthesis, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, 22 S. Kovalevskoy St, Yekaterinburg, 620219, Russian Federation.

E-mail: alakananda.hajra@visva-bharati.ac.in;

Web: <http://vbchem.ac.in/AlakanandaHajra/>

Abstract. Heterocyclic compounds have gained a great deal of attention as majority of the drugs contain heterocycles and these plays a vital role in the society. So the developments of new synthetic strategies for heterocycles are prime targets of the organic chemists over the years. Imidazopyridine is one of the important fused bicyclic 5–6 heterocycles and it is recognized as “drug prejudice” scaffold due to its wide applications in medicinal chemistry. This scaffold is the constituent of various marketed drug like zolpidem, alpidem, zolimidine, necopidem, saripidem etc. In this lecture I will discuss our recent works on sustainable synthesis of imidazo[1,2-*a*]pyridines,^{1,2} and indazoles³

**Scheme 1.** Regioselective functionalization of imidazopyridine and indazole**References**

1. (a) Bagdi, A. K.; Santra, S.; Monir, K.; Hajra, A. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 1555; (b) Monir, K.; Bagdi, A. K.; Ghosh, M.; Hajra, A. *Org. Lett.* **2014**, 16, 4630; (c) Bagdi, A. K.; Rahman, M.; Santra, S.; Majee, A.; Hajra, A. *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 1741; (d) Mandal, S.; Hajra, A. *J. Org. Chem.*, **2017**, 82, 4504.
2. (a) Mitra, S.; Hajra, A. *Org. Lett.* **2014**, 16, 5652; (b) Mishra, S.; Monir, K.; Mitra, S.; Hajra, A. *Org. Lett.* **2014**, 16, 6084; (c) Mondal, S.; Hajra, A. *Org. Lett.* **2017**, 19, 3751; (d) Samanta, S.; Mondal, S.; Ghosh, D.; Hajra, A. *Org. Lett.* **2019**, 21, 4905; (e) (a) Singsardar, M.; Mondal, S.; Laru, S. Hajra, A. *Org. Lett.* **2019**, 21, 5606.
3. Ghosh, P.; Mondal, S.; Hajra, A. *Org. Lett.* **2020**, 22, 1086.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-53-55002)

PL-5

POLYOLATES OF BIOGENIC ELEMENTS AND THEIR MODIFIED DERIVATIVES IN SOL–GEL SYNTHESIS OF DRUGS FOR TOPICAL APPLICATION IN MEDICINE AND VETERINARY**T. G. Khonina^{1,2} V. V. Permikin,¹ E. V. Shadrina,¹ E. Yu. Nikitina¹ O. N. Chupakhin^{1,3}**¹*Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis UB RAS,**20/22 S. Kovalevskoy / Akademicheskaya St, Yekaterinburg, 620990, Russia;*²*Ural State Agrarian University, 42 Karl Liebknecht St, Yekaterinburg, 620075, Russia;*³*Ural Federal University of the first President of Russia B.N. Yeltsin, 19 Mira St,**Yekaterinburg, 620002, Russia. E-mail: khonina@ios.uran.ru*

Abstract. We have synthesized by sol–gel method fairly extensive series of bioactive element-containing hydrogels based on polyolates of biogenic elements (silicon, zinc, boron, iron) and their modified derivatives¹⁻⁵. Element-containing polyolates which are biocompatible and bioactive precursors in sol-gel synthesis have no negative effect on the biomacromolecules unlike commonly used alkoxy precursors, such as tetraethoxysilane Si(OEt)₄. Moreover, the sol–gel processing proceeds under mild conditions without using additional homogenizing solvent or catalyst. General regularities and features of gelation process were established for various element-containing precursors and also in comparison with alkoxy precursors.

These hydrogels are non-toxic, possess a broad spectrum of pharmacological activity (reparative, regenerating, transcutaneous, immunotropic, and antimicrobial). They can be used in medical and veterinary practice both as independent medicines for topical application and as drug delivery systems in pharmaceutical formulations.

The pharmaceutical compositions containing active medicinal additives or biologically active substances for treatment diseases of skin, soft and born tissues, and mucous membranes of various etiology will be presented in the report.

References

1. Features of silicon- and titanium-polyethylene glycol precursors in sol–gel synthesis of new hydrogels / T.G. Khonina, A.P. Safronov, M.V. Ivanenko [et al.] // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2015. – Vol. 3. – P. 5490–5500.
2. Silicon-zinc-glycerol hydrogel, a potential immunotropic agent for topical application / T.G. Khonina, M.V. Ivanenko, O.N. Chupakhin [et al.] // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2017. – Vol. 107. – P. 197–202.
3. Features of formation and structure of silicon–polysaccharide-containing polyolate hydrogels obtained by the method of biomimetic mineralization / M.V. Ivanenko, E.Yu. Nikitina, T.G. Khonina [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2019. – Vol. 92. – P. 376–385.
4. Silicon-hydroxyapatite-glycerohydrogel as a promising biomaterial for dental applications / T.G. Khonina, O.N. Chupakhin, V.Ya. Shur [et al.] // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2020. – Vol. 189. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110851>.
5. Structural features and antimicrobial activity of hydrogels obtained by the sol–gel method from silicon, zinc, and boron glycerolates / T.G. Khonina, N.V. Kungurov, N.V. Zilberberg [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology* – 2020. – V. 95. – P.682–692.

This work was carried out in the framework of State Assignment of the Russian Federation, Project No. AAAA-A19-119011790134-1.

PL-6

**ХЕМОИНФОРМАТИКА И ИСКУССТВЕННЫЙ ИНТЕЛЛЕКТ
В СИНТЕТИЧЕСКОЙ ХИМИИ: ОТ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДО
РОБОХИМИКА****Т. И. Маджидов¹, И. С. Антипин¹, А. Варнек²**

¹*Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18;*

²*Университет Страсбурга, 67081, Франция, г. Страсбург, ул. Блеза Паскаля, 4.
E-mail: Timur.Madzhidov@kpfu.ru*

К настоящему времени в химии накоплен огромный массив данных по химическим реакциям, в базах данных собрана информация более чем о 100 миллионах химических реакций. Анализ этих данных может быть использован для создания инструментов, которые химики смогут использовать при планировании синтеза, поиске и анализе информации о химических реакциях. Продуктивность работы с данными такого большого объема при решении практических задач химии может быть обеспечена не только производительностью компьютеров, но и эффективностью методов искусственного интеллекта, лежащих в основе используемых программных средств. Если раньше об искусственном интеллекте писали главным образом философы, писатели-фантасты и сценаристы, то в настоящее время искусственный интеллект является объектом интенсивных научных исследований, быстро входит в повседневную жизнь и становится ведущим фактором в научно-техническом, экономическом и даже культурном развитии человечества.

Доклад посвящен использованию средств хемоинформатики и искусственного интеллекта для решения задач синтетической химии, позволяющих получить ответ на актуальные для химиков-синтетиков вопросы: (1) Как синтезировать заданное соединение? (2) Какие условия (катализатор, растворитель, набор добавок, температура и т. д.) требуются для проведения данной реакции наиболее регио/хемо/стереоселективно и с наибольшим выходом? (3) Каковы будут скорость / выход / время проведения данной реакции? (4) Образование какого основного/побочных продуктов можно ожидать при проведении данной реакции при заданных условиях? (5) Как найти в коммерческой либо свободно доступной базе данных реакцию, похожую на заданную (чтобы получить представление о методике синтеза)? При работе с базами данных реакций нередко встают еще вопросы (6): Какие типы реакций собраны в данной базе данных, имеется ли достаточно примеров реакции интересующего типа?

Уровень развития этой области таков, что создание «робосинтетиков», способных самостоятельно проводить синтез интересующих соединений – это задача, которая уже перешла из области фантастики в поле практической реализации. Это вселяет оптимизм в будущее методов искусственного интеллекта в химии, способных коренным образом изменить существующие подходы к получению новых соединений и материалов с заданными свойствами.

Работа финансируется в рамках проекта, поддержанного Министерством образования молодежи и спорта Чешской Республики, соглашение MSMT-5727/2018-2, а также Министерством науки и высшего образования РФ, соглашение 14.587.21.0049 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58718X0049).

PL-7

НОВАЯ МЕТОДОЛОГИЯ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПРИРОДНЫХ Z-НЕНАСЫЩЕННЫХ КИСЛОТ И ИХ АНАЛОГОВ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ ПРЕПАРАТЫ

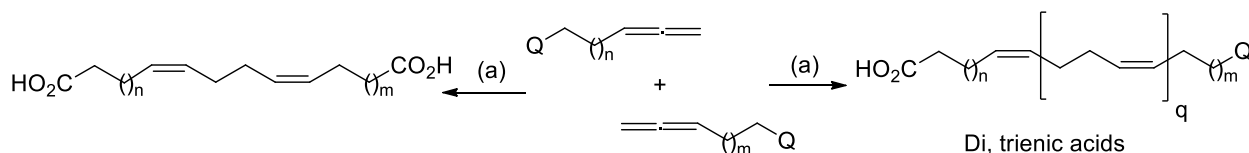
А. А. Макаров, В. А. Дьяконов, Л. У. Джемилева, Э. Х. Макарова, У. М. Джемилев

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, Россия, Уфа, Проспект Октября, 141

E-mail: makarovaalexink@gmail.com

В докладе представлены полученные нами результаты по разработке оригинальных методов стереоселективного синтеза практически важных природных Z-ненасыщенных карбоновых кислот и их аналогов, представляющих интерес в качестве основы при разработке современных малотоксичных таргетных противоопухолевых препаратов.

Синтез кислот основан на применении на ключевой стадии реакций гомо- и кросс-цикломагнирования 1,2-диенов, открытых в лаборатории каталитического синтеза ИНК УФИЦ РАН^{1,2}.



(a) EtMgBr, [Ti], Mg

Q = alkyl, aryl, OR

R = alkyl, aryl.

Исследования синтезированных природных Z-ненасыщенных кислот и их аналогов на противоопухолевую активность *in vitro* проводились на уникальном оборудовании в «Центре молекулярного дизайна и биологического скрининга веществ кандидатов для фарминдустрии» Института нефтехимии и катализа РАН.

Библиографический список

1. The facile synthesis of the 5Z,9Z-dienoic acids and their topoisomerase I inhibitory activity / V. A. D'yakonov, A. A. Makarov, L. U. Dzhemileva [et al.] // Chem. Commun. – 2013 – Vol.49 – P 8401–8403.
2. nZ,(n+4)Z-Dienoic fatty acids: A new method for the synthesis and inhibitory action on Topoisomerase I and IIα / V. A. D'yakonov, A. A. Makarov, A. R. Mulyukova [et al.] // Medicinal Chemistry Research. – 2016 – Vol. 25 – P. 30–39.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 18-73-10030, 20-64-47019) и РФФИ (проект № 18-33-20058, 19-03-00603, 18-29-09068).

PL-8

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД**В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: v.f.markov@urfu.ru*

Одним из наиболее эффективных способов получения пленок сульфидов и селенидов металлов является метод химического осаждения из водных сред (CDB). Характерной особенностью химического синтеза является создание в реакционных системах заведомо неравновесных условий. В результате, учитывая «мягкохимический» по своей природе коллоидно-химический механизм процесса, при осаждении твердых растворов замещения во многих случаях осаждаются соединения с относительно высоким уровнем пересыщения по замещающему компоненту. Уровень пересыщения по сравнению с равновесными фазовыми диаграммами систем может достигать нескольких порядков.

Прогнозирование составов твердых растворов при низкотемпературном химическом осаждении сталкивается с большими трудностями. В условиях формирования метастабильной структуры процесс подвержен влиянию самых различных факторов: содержанию и соотношению концентраций в реакционной смеси солей металлов, поведения и природы халькогенизатора, используемых комплексообразующих агентов, температуры, pH, длительности осаждения, а также особенностей зародышеобразования, природы материала подложки, ряда внешних фактически неконтролируемых физических воздействий. Характерной особенностью синтеза твердых растворов является наличие основных и локальных максимумов на зависимостях «состав твердого раствора – соотношение концентраций свободных ионов металлов». В результате различным задаваемым концентрационным условиям может соответствовать один и тот же брутто-состав осаждаемых твердых растворов, отличающихся своей морфологией и функциональными свойствами.

По результатам проведенных комплексных исследований по синтезу твердых растворов в системах PbS-CdS, PbSe-CdSe, PbS-SnS, PbSe-SnSe, PbS-CuS, PbS-AgS и др. в зависимости от задаваемых условий впервые было установлено неожиданно сильное влияние на их состав природы аниона используемых солей металлов, а также температурной предыстории компонентов реакционной смеси. Так, замена в реакционной ванне нитрата кадмия на иодид при прочих равных условиях в 2,5 раза снижает долю кадмия в составе твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$. В свою очередь предварительный непродолжительный нагрев используемого в составе реакционной смеси ацетата свинца по сравнению с его предварительным охлаждением до 275K уменьшает долю кадмия в указанном соединении в 3 раза. В работе дано объяснение полученным результатам и предложен механизм воздействия приведенных факторов.

Сделан вывод, подтвержденный в рамках модели Виттена-Сандера, о том, что с позиций фрактального формализма формирование пленок халькогенидов металлов при химическом осаждении из водных сред происходит по механизму кластер-кластерной агрегации в форме последовательной эволюции структурных уровней. В работе отмечено, что рост пленок необходимо относить не к поверхностному, а к объемному явлению. Оперирование при рассмотрении механизма роста отдельными атомами и молекулами оправдано только для начальных стадий процесса осаждения, характеризующихся слабыми взаимодействиями в условиях низких пересыщений по твердой фазе. Предложена принципиальная схема формирования пленок сульфидов и селенидов металлов при осаждении тио-, селенокарбамидом, которая отражает ключевые моменты процесса химического синтеза и связывает все его этапы в единый механизм.

PL-9

СИНТЕЗ ТЕТРАЗОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЦИНКА

Л. В. Мызников

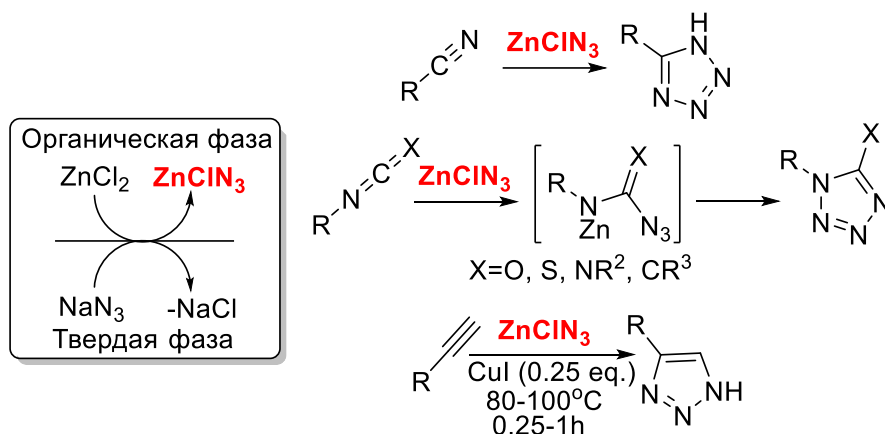
¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, 26

E-mail: myznikov_lv@mail.ru

Значительный интерес к тетразолам в последние годы связан с их применением в фармацевтике, при создании высокоэнергетических материалов и в ряде других областей.

Один из основных методов получения этих соединений – это циклоприсоединение азид-иона к нитрилам и к гетерокумуленам. В большинстве случаев циклоприсоединение требует продолжительного нагревания ненасыщенного субстрата в присутствии источника азидов – HN_3 , NaN_3 , TMSN_3 . Для сокращения температуры и продолжительности реакций часто применяют катализаторы, в качестве которых чаще всего выступают различные кислоты Льюиса.

Одним из наиболее эффективных катализаторов для синтеза тетразолов из нитрилов и гетерокумуленов сегодня являются соли цинка. Применение солей цинка в синтезе тетразолов позволяет значительно сократить продолжительность и/или температуру синтеза и увеличить выходы продуктов реакции^{1,2,3,4}. Показано, что в присутствии солей цинка могут быть также получены 4-замещенные 1,2,3-триазолы из терминальных ацетиленов⁴.



В докладе рассмотрены предполагаемый механизм действия солей цинка, особенности реакции для различных субстратов, а также проведено сравнение солей цинка с другими катализаторами.

Библиографический список

1. Myznikov, L. An Improved Protocol for the Preparation of 5-Substituted Tetrazoles from Organic Thiocyanates and Nitriles / S. Vorona, T. Artamonova, Yu. Zevatskii, L. Myznikov // Synthesis. – 2014. – Vol. 46. – P. 781–786.
2. Мызников, Л. В. Механизм цинк-катализируемого присоединения азид-иона к ненасыщенным соединениям: синтез 5-замещенных 1H-тетразолов из нитрилов и 1-замещенных 1H-тетразол-5-тиолов из изотиоцианатов / Л. В. Мызников, С. В. Ворона, Т. В. Артамонова, Ю. Э. Зевацкий // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – Вып. 4. – С. 597–604.
3. Мызников, Л. В. Однореакторный синтез 5-алкилсульфанил-1H-тетразолов из алкилгалогенидов / Л. В. Мызников, С. В. Ворона, Т. В. Артамонова, Ю. Э. Зевацкий // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – Вып. 6. – С. 1041–1044.
4. Myznikov, L. V. Zinc (II) Chloride as Phase Transfer Catalyst and as Catalyst of Cycloaddition Azide Ion to Heterocumulenes and Terminal Alkynes in Organic Solvents. / S. V. Vorona, Y. E. Zevatskii, L. V. Myznikov // ChemistrySelect. – 2019. – Vol. 4. – Iss. 36. – P. 1846–1850.

PL-10

OUR JOURNEY WITH AZIRIDINE, AZIRINE AND 4-HYDROXYCOUMARIN

Prof. Adinath Majee^a and Grigory V. Zyryanov^{b,c}^aDepartment of Chemistry, Visva-Bharati University, Santiniketan-731235, WB, India^bDepartment of Organic and Biomolecular Chemistry, Chemical Engineering Institute, Ural Federal University, 19 Mira St, Yekaterinburg, K-2 620002, Russian Federation.

E-mail: bhattacherjee130@gmail.com

^cI. Ya. Postovskiy Institute of Organic Synthesis, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, 22 S. Kovalevskoy St, Yekaterinburg, 620219, Russian Federation

E-mail: adinath.majee@visva-bharati.ac.in

Abstract. We have observed that the allylic zinc halide under identical reaction conditions acts in different modes for different electrophiles. For Ts-aziridines the halide part of the allylic halide has been introduced as a nucleophile and for the carbonyl compounds the simple allylation reaction occurred. To the best of our knowledge this is the first report where the allylic zinc halide is the source of halide as nucleophile.¹ In another reaction of aziridine an efficient and new approach has been developed to synthesize bis(β,β' -dialkoxy carbonyl) derivatives through the reaction between N-tosylaziridines and malonate esters under ambient air using tBuOK in DMSO solvent. This reaction offers a broad substrate scope, metal-free synthesis, excellent regioselectivity, easily accessible reactants, and simple operation. A gram-scale synthesis demonstrates the potential applications of the present method.²

For another heterocycle 2H-azirine a visible-light-promoted regioselective C(sp³)-H coupling reaction with (diacetoxy)iodobenzene (PIDA) has been achieved using a catalytic amount of rose bengal as an organophotoredox-catalyst at ambient temperature under aerobic conditions. A variety of acyloxyated azirines with various functional groups have been synthesized in moderate to good yields.³ We have also reported a rapid and efficient approach has been developed to synthesize N-trifluoroacetylated α -amino ketone derivatives through the reaction between 2H-azirines and trifluoroacetic acid (TFA) under ambient air at room temperature within 10 minutes. This protocol is equally effective to synthesize N-formylated α -amino ketone and N-hydroxymethylated formamide derivatives.⁴

1-Butane sulfonic acid-3-methylimidazolium tosylate, [BSMIM]OTs is found to be a remarkable catalyst for the tandem cyclization of 4-hydroxycoumarin with chalcones for the syntheses of pyrano[3,2-c]coumarins under solvent-free conditions. The developed protocol is applicable for the construction of biologically important pyranocoumarins from easily accessible chalcones having various substituents. This reaction possibly proceeds through Michael addition followed by cyclization. The feasibility of the catalyst recycling is also demonstrated.⁵ The unique nucleophilic character of carbonyl oxygen of 4-hydroxycoumarin has been observed by the BF₃·OEt₂ catalyzed reaction of 4-hydroxycoumarin and alkynes. This protocol is operationally very simple and has much potential for the synthesis of heteroarylated vinyl ethers from basic chemicals.⁶ The details for these will be discussed in the talk.

References

1. S. Samanta, S. Santra, R. Chatterjee and **A. Majee**, *Org. Bio. Mol. Chem.* **2020**, *18*, 551.
2. R. Chatterjee, S. Samanta, A. Mukherjee, S. Santra, G. V. Zyryanov, **A. Majee**, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 276.
3. A. De, S. Santra, A. Hajra, G. V. Zyryanov and **A. Majee**, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 11735.
4. A. De, S. Santra, G. V. Zyryanov and **A. Majee**, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 2936.
5. S. Samanta, S. Santra, R. Chatterjee and A. Majee, *Org. Bio. Mol. Chem.* **2020**, *18*, 551.
6. R. Chatterjee, S. Santra, G. V. Zyryanov, A. Majee, *Synthesis*, **2019**, *51*, 2371.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-53-55002)

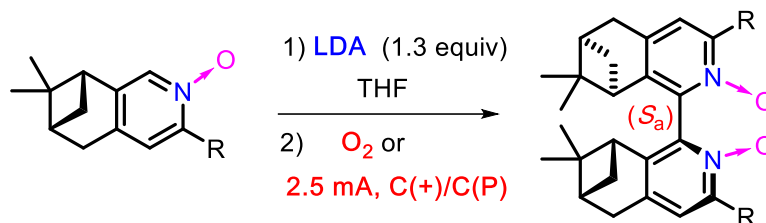
PL-11

NEW AXIALLY CHIRAL BIPYRIDINES AND THEIR APPLICATION IN ASYMMETRIC CATALYSIS

A. E. Rubtsov*Perm State University, 15 Bukireva St, Perm, 614990, Russia.*

E-mail: rubtsov@psu.ru

Abstract. Complexes of chiral bipyridines with transition metals have a very rich chemistry including catalytic asymmetric transformations[1]. Additionally, related bipyridine *N*-oxides have made a considerable impact in enantioselective nucleophilic catalysis[2]. Despite these successes, synthesis and application of axially chiral bipyridine derivatives has not reached the level of maturity, which in part is due to the lack of good coupling methods for joining the pyridine units together in a stereoselective fashion.



Herein, we present an expedient mild procedure for coupling of two chiral pyridine-*N*-oxide units, where the central chirality of the terpene fragment efficiently controls formation of the chiral axis[3]. The synthesised bipyridine-*N*-oxides can be reduced to the respective chiral bipyridines with a complete retention of the axial chirality. Several applications of both bis-*N*-oxides and bipyridines in asymmetric transformations will be presented[5–7].

References

1. Chiral bipyridine derivatives in asymmetric catalysis/ A.V. Malkov, P. Kocovsky // *Current Organic Chemistry*. – 2003. – № 17. – P. 1737–1757.
2. Chiral *N*-oxides in asymmetric catalysis/ A.V. Malkov, P. Kocovsky // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – № 1. – P. 29–36.
3. Stereoselective Synthesis of Atropisomeric Bipyridine *N,N'*-Dioxides by Oxidative Coupling/ Y. Fukazawa, V.Y. Vaganov, S.A. Shipilovskikh, [et al.] // *Organic Letters*. – 2019. – № 12. – P. 4798–4802.
4. A Mild Method for Electrochemical Reduction of Heterocyclic *N*-Oxides / Y. Fukazawa, A.E. Rubtsov, A.V. Malkov // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2020. – 22, P. 3317–3319.
5. Asymmetric Total Synthesis of (-)-Erogorgiaene and Its C-11 Epimer and Investigation of Their Antimycobacterial Activity/ C.A. Incerti-Pradillos, M.A. Kabeshov, P.S. O'Hora, [et al.] // *Chemistry-a European Journal*. – 2016. – № 40. – P. 14390–14396.
6. Catalytic Asymmetric Crotylation of Aldehydes: Application in Total Synthesis of (-)-Elisabethadione / P.S. O'Hora, C.A. Incerti-Pradillos, M.A. Kabeshov, [et al.] // *Chemistry-a European Journal*. – 2015. – № 12. – P. 4551–4555.
7. Optimization of Catalyst Structure for Asymmetric Propargylation of Aldehydes with Allenyltrichlorosilane / V.Y. Vaganov, Y. Fukazawa, N.S. Kondratyev, [et al.] // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2020, <https://doi.org/10.1002/adsc.202000936>

This work was supported by the Russian Science Foundation (project # 18-73-10156) and Russian Foundation for Basic Research (project # 19-43-55002)

PL-12

IN-SILICO DESIGNING OF FUNCTIONAL MATERIALS

Pranab Sarkar^a and Grigory V. Zyryanov^{b,c}^a*Department of Chemistry, Visva-Bharati University, Santiniketan-731235, WB, India*^b*Department of Organic and Biomolecular Chemistry, Chemical Engineering Institute, Ural Federal University, 19 Mira St, Yekaterinburg, K-2 620002, Russian Federation.*

E-mail: bhattacherjee130@gmail.com

^c*I. Ya. Postovskiy Institute of Organic Synthesis, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, 22 S. Kovalevskoy St, Yekaterinburg, 620219, Russian Federation*

Abstract. The functionalities depends on the electronic energy levels of the materials concerned and therefore understanding the electronic structure is of paramount importance in designing such materials. By using density-functional tight-binding method (DFTB) we herein discussed the pathways for improving the photovoltaic efficiency of the tetra phenyl porphyrin(TPP)-phosphorene antidot lattice(PAL) nanocomposites. The photovoltaic performance of the composite reaches a maximum value when TPP is functionalized by -NH₂ group and the edge of PAL is functionalized by -CN group. We also discussed the role of chalcogen ligands on the exciton relaxation dynamics of chalcogenol functionalized CdSe QD by using non-adiabatic molecular dynamics simulation (NAMD) coupled with the DFTB method.

References

1. Pathways for improving the Photovoltaic Efficiency of Porphyrin and Phosphorene Antidot Lattice Nanocomposites: An insight from a Theoretical Study (2019). M. Kar, R. Sarkar, S. Pal and P. Sarkar, J. Phys. The Journal of Physical Chemistry C 123(9), 5303–5311.
2. Role of Chalcogens in the Exciton Relaxation Dynamics of Chalcogenol-Functionalized CdSe QD: A Time-Domain Atomistic Simulation (2019). M. Habib, M. Kar, S. Pal and P. Sarkar, Chem. Mater., 31, 4042–4050.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-53-55002).

PL-13

**МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И МЕТАЛЛОКЛАСТЕРЫ
НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ (ТИА)КАЛИКС[4]АРЕНОВ ***

**С.Е. Соловьева^{1,2}, М. В. Князева¹, А. С. Овсянников¹, П. В. Дороватовский³,
Р. И. Батулин², И. С. Антипин^{1,2}**

¹ИОФХ им. А. Е. Арбузова – обособленное структурное
подразделение ФИЦ КазНЦ РАН 420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова, 8/
E-mail: evgersol@yandex.ru

²Казанский федеральный университет? 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

³НИЦ «Курчатовский институт», 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1

(Тиа)каликс[4]арены, содержащие свободные гидроксильные группы фенольных фрагментов, образующих циклическую водородную связь, стабилизирующую стереоизомерную форму *конус*, или замещенные по нижнему ободу способными к образованию комплексов группами в конфигурациях *конус* или *1,3-альтернат* (схема 1), являются перспективными полидентатными лигандами для образования кластерных металлокомплексов и/или металлорганических структур с потенциальными функциональными свойствами (люминесценция, магнетизм, катализ) [1–5].

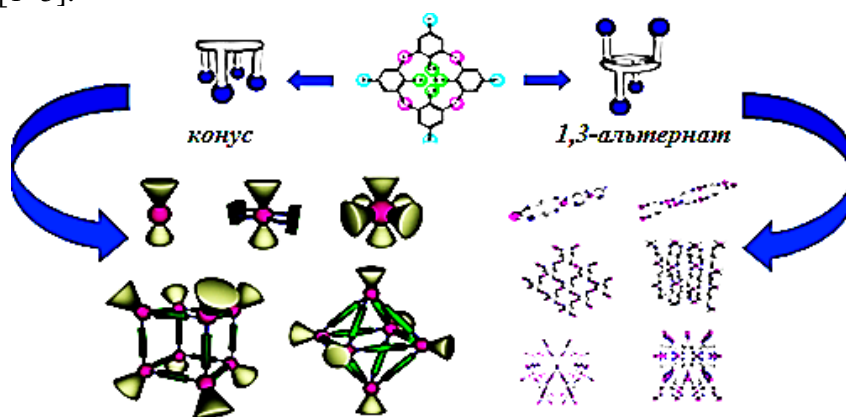


Схема 1 – (Тиа)каликс[4]арены в конфигурациях *конус* или *1,3-альтернат* как лиганды для образования кластеров и металл-органических структур.

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 19-73-20035 и РФФИ 19-03-00519.

© Соловьева С.Е., Князева М.В., Овсянников А.С., Дороватовский П.В., Батулин Р.И., Антипин И.С., 2020.

Кроме того, благодаря возможности функционализации каликсареновой платформы путем введения различных заместителей также и на верхний обод макроцикла и вовлечения в координационную сферу низкомолекулярных хелатных солигандов (рисунок 1) появляется возможность получения кластерных структур и контроля над магнитными свойствами металлокластеров.

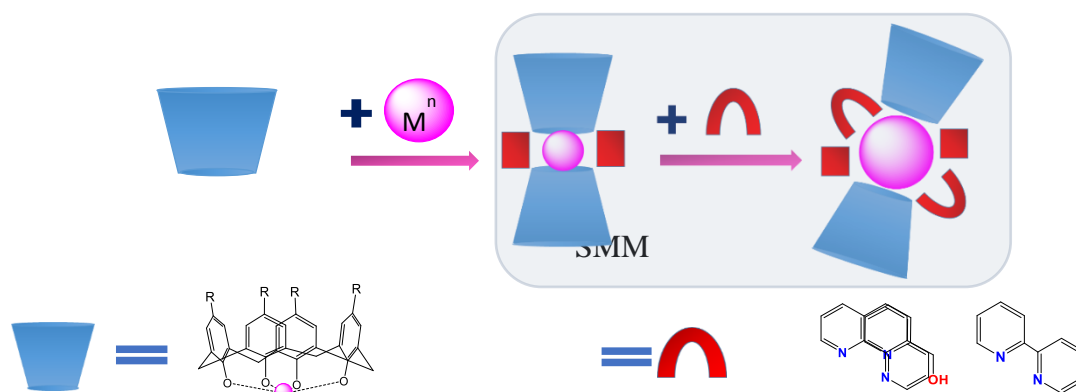


Рисунок 1 – Дизайн новых кластеров на основе каликс[4]аренов, содержащих различные по объёму заместители на верхнем ободе ($R = tBu-$, *Adamantyl-*, *H*), а также хелатных со-лигандов

В настоящем сообщении обсуждаются новые координационные полимеры, закономерности их формирования, кластеры, клетки, образующиеся при взаимодействии производных (тия)каликс[4]аренов в стереоизомерных формах *конус*, *1,3-альтернат* с катионами d и f металлов и их свойства [5-7].

Библиографический список

1. Taylor S. M., Karotsis G., McIntosh R. D., Kennedy S., Teat S. J., Beavers C.M., Wernsdorfer W., Piligkos S., Dalgarno S.J., Brechin E.K. // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol.17. P. 7521–7530.
2. Aldoshin S. M., Antipin I. S., Ovcharenko V. I., Solov'eva S. E., Bogomyakov A. S., Korchagin D. V., Shilov G. V., Yur'eva E. A., Mushenok F. B., Bozhenko K. V. // *Russ. Chem. Bull.* 2013. Vol. 62. P. 536–542.
3. Bi Y., Du S., Liao W. // *CoordChemRev.* 2014. Vol. 276. P. 61-72.
4. Aldoshin S. M., Antipin I. S., Solov'eva S. E., Sanina N. A., Korchagin D. V., Shilov G. V., Mushenok F. B., Bogomyakov A. S., Ovcharenko V. I., Utenyshev A. N., Bozhenko K. V. // *J. Mol. Struct.* 2015. Vol. 1081. P. 217–223.
5. Ovsyannikov A. S., Solovieva S. E., Antipin I. S., Ferlay S. // *CoordChemRev.* 2017. Vol. 352. P. 151–186.
6. Aldoshin S. M., Antipin I. S., Kniazeva M. V., Korchagin D. V., Morgunov R. B., Ovsyannikov A. S., Pali, A. V., Sanina, N. A., Shilov, G. V., Solovieva, S. E. // *Isr. J. Chem.* 2020. Vol. 60. P. 600–606.
7. Kniazeva M. V., Ovsyannikov A. S., Islamov D. R., Samigullina A. I., Gubaidullin A. T., Solovieva S. E., Antipin I. S., Ferlay S. // *Crystals.* 2020. Vol. 10. 364.

PL-14

**ЛЕКАРСТВА КАК МАТЕРИАЛЫ.
ОТ ЛЕКАРСТВЕННОЙ СУБСТАНЦИИ К ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЕ****Е. В. Болдырева**

*Институт катализа им. Г. К. Борескова,
пр. академика Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090
Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090*

Разработка лекарственного препарата предполагает длинный многоступенчатый путь от дизайна и синтеза лекарственного вещества (активного фармацевтического ингредиента) до получения лекарственной формы (или нескольких лекарственных форм) на основе этого лекарственного вещества. Лекарственная форма оптимизируется по многим параметрам, которые определяют, в частности: а) биодоступность препарата, его токсичность, побочные действия, эффективность воздействия (в англоязычной литературе – ADMET характеристики, где А – absorption, D – distribution, М – metabolism, Е – excretion, Т – toxicity), б) экономические и технологические аспекты производства, хранения, транспортировки, в) удобство применения препарата пациентом, а также диктуются необходимостью преодоления чужой или создания своей патентной защиты. Эти параметры значительно зависят при неизменном химическом составе и молекулярном строении лекарственного вещества от его агрегатного состояния, а для твердых веществ – от кристаллического строения (полиморфная или полиаморфная модификация), размера и формы частиц, их дефектности, структуры агрегатов, присутствия, состава, структуры вспомогательных веществ, состава и строения сложных композитов. С точки зрения физико-химика, приготовление лекарственной формы на основе лекарственного вещества не отличается от создания материала. Процесс разработки оптимальных лекарственных форм и рекомендаций по методам их получения, хранения и транспортировки также происходит в рамках основной парадигмы материаловедения «Состав – Структура – Способ получения – Целевые характеристики». Применяемые приемы включают многие виды физических, в том числе механических воздействий на вещество и предполагают применение целого комплекса физико-химических методов, в том числе основанных на использовании синхротронного излучения, для изучения не только конечных лекарственных форм, но и процессов их получения, а также происходящих при хранении, *in situ*.

В докладе сказанное выше будет проиллюстрировано на ряде конкретных примеров. Будут даны ссылки на актуальные монографии, обзорные статьи и некоторые оригинальные работы в данной области.

Будут, в частности, включены материалы работ, поддержанных финансированием за счет Госзадания Института катализа им. Г. К. Борескова (проект АААА-А19-119020890025-3) и гранта РФФИ (проект 19-29-12026).

PL-15

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ СУБСТАНЦИИ И ГОТОВЫЕ ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ФОРМЫ, РАЗРАБОТАННЫЕ В НИИ ФХП БГУ И ПРОИЗВОДИМЫЕ НА УП «УНИТЕХПРОМ БГУ»

П. М. Бычковский^{1,2}, Т. Л. Юркштович¹, С. О. Соломевич^{1,2}, Е. Г. Дрепаков²

¹*Учреждение Белорусского государственного университета
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
220030, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, 14;*

²*УП «УНИТЕХПРОМ БГУ», 220045, Республика Беларусь,
г. Минск, ул. акад. Курчатова, 1.
E-mail: bychkovsky@tut.by*

Одним из приоритетных направлений развития Республики Беларусь и обеспечения ее национальной безопасности в сфере производства и обращения лекарственных средств является разработка и освоение выпуска фармацевтических субстанций (ФС) и на их основе лекарственных средств для лечения онкологических и др. заболеваний. В связи с этим на базе организаций БГУ – УП «УНИТЕХПРОМ БГУ» и УП «Унидрагмет БГУ» созданы производства генерических и оригинальных ФС, целью которых является не только обеспечение фармацевтической промышленности (РУП «Белмедпрепараты» и др.) качественными ФС, но и использование в полной мере потенциала имеющихся в системе образования специалистов в области тонкого химического синтеза.

В НИИ ФХП БГУ и УП «УНИТЕХПРОМ БГУ» в рамках Государственной научно-технической программы «Фармацевтические субстанции и новые лекарственные средства» разработаны технологии получения фармацевтических субстанций нитаргал, цисплатин, оксалиплатин, темозоломид, темодекс, проспиделонг и оригинальных лекарственных средств цисплацел, темобел, темодекс по полному циклу. В рамках Государственной программы развития фармацевтической промышленности Республики Беларусь на 2016–2020 годы разрабатываются технологии получения готовых лекарственных форм проспиделонг, фосцеллантан, антиспайк.

На УП «УНИТЕХПРОМ БГУ» создана технология производства оригинальных лекарственных средств цисплацел (патенты РБ № 6420, № 5748, № 20953, № 20954) и темодекс (патент РБ № 15136, евразийский патент № 031596, патент РСТ/SE2017/050418 № 1000102174 от 28 апреля 2017) по полному циклу, предназначенных для локальной химиотерапии злокачественных опухолей головного мозга и опухолей в области головы и шеи, дженерических фармацевтических субстанций темозоломид (патенты РБ № 16085, № 15961) и проспидия хлорида для получения противоопухолевых препаратов темобел на РУП «Белмедпрепараты» и проспидин. В НИИ ФХП БГУ разработана технология, а на УП «УНИТЕХПРОМ БГУ» организовано производство по полному циклу оригинального противоопухолевого лекарственного средства проспиделонг (патенты РБ № 14762, № 15136, патенты России № 2455007, № 2442586), предназначенного для лечения больных раком желудка с диссеминированным поражением брюшины. Получен сертификат соответствия производства требованиям Надлежащей производственной практики GMP № 026/2019/GMP.

Учитывая социальную значимость – увеличение продолжительности жизни больных, способность препаратами угнетать оставшиеся опухолевые клетки и тем самым гарантировать отсутствие повторных рецидивов, ЛС цисплацел и темодекс включены в клинический протокол «Алгоритмы диагностики и лечения злокачественных новообразований», утвержденные Постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь 06.07.2018 № 60.

PL-16

СИНТЕЗ НОВЫХ БИС-ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

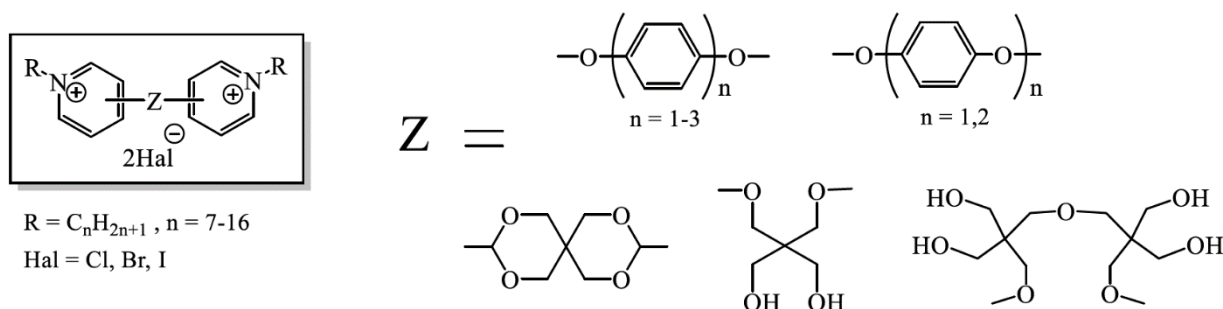
А. Н. Верещагин

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 47. E-mail: anatoly103@yandex.ru

На протяжении многих лет четвертичные аммонийные соединения (ЧАС) входят в состав большинства антисептиков и дезинфектантов и применяются в самых различных сферах: от бытовой и сельскохозяйственной до больничной и производственной. Разыгравшаяся в 2020 году пандемия COVID-19 привела к значительному росту повсеместного использования антисептиков, в том числе и ЧАС. Последние работы показывают, что больше чем в 90% проанализированных в течение пандемии образцов пыли были обнаружены ЧАС, а их средняя концентрация по сравнению с периодом до COVID-19 увеличилась в два раза¹. Известно, что различные штаммы бактерий, в том числе патогенных, со временем вырабатывают резистентность к противомикробным лекарственным средствам². В то время как эффективность ЧАС против вирусных штаммов, ответственных за распространение данной пандемии, окончательно еще не доказана. Угроза развития бактериальной резистентности актуальна, как никогда. Поэтому поиск новых химических веществ, обладающих биоцидными свойствами против широкого спектра патогенных и условно патогенных микроорганизмов, а также вирусов, является очень важным.

Среди ЧАС димерные четвертичные соли пиридина представляют важную группу биоцидов, эффективных даже при очень низких концентрациях против широкого спектра грамположительных и грамотрицательных бактерий, грибов и некоторых вирусов. Известно, что свойства таких соединений значительно варьируются в зависимости от структуры соли³.

В настоящей работе представлены оригинальные подходы к синтезу новых типов бис-ЧАС на основе солей пиридина. Сформулированы критерии «структура – микробиологическая активность».



Библиографический список

1. Viricidal treatments for prevention of coronavirus infection / M. Khokhar, D. Roy, P. Purohit [et al.] // Pathogens and Global Health. – 2020. – Vol. 114, Iss. 7. – P. 349–359.
2. Pseudomonas aeruginosa adapts to octenidine in the laboratory and a simulated clinical setting, leading to increased tolerance to chlorhexidine and other biocides / M. J. Shepherd, G. Moore, M. E. Wand [et al.] // Journal of Hospital Infections. – 2018. – Vol. 100, P. e23–e29.
3. Singh S. Cationic Gemini Surfactants with Pyridinium Headgroup: Recent Advances / S. Singh, A. Bhadani, M. Abe // Accounts of Materials & Surface Research. – 2016. – Vol. 1, Iss. 1 – P. 19–30.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 17-73-20260.

PL-17

**РАЦИОНАЛЬНЫЙ ДИЗАЙН ДИПИРРИНОВЫХ ЛЮМИНОФОРОВ
И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ СЕНСОРИКИ****Ю. С. Марфин¹**

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, 153010, Россия,
г. Иваново, Шереметевский пр., 7.
E-mail: marfin@isuct.ru

Создание оптических преобразователей и переключателей, молекулярных сенсоров, в том числе для биохимических исследований, а также терапевтических препаратов для лечения онкологических заболеваний в настоящее время определяют как самые перспективные сферы применения люминофоров. В качестве компонентов и активных сред наиболее эффективным представляется использование соединений, обладающих интенсивными хромофорными и флуоресцентными свойствами, а также высокой устойчивостью к агрессивным параметрам сольватного окружения. Борфторидные комплексы дипирринов (boron dipyrrens, BODIPY), в дополнение к перечисленным характеристикам, имеют предпосылки для структурной модификации периферии лиганда, что обуславливает возможность тонкой настройки характеристик соединений для решения конкретных практических задач (рис. 1).

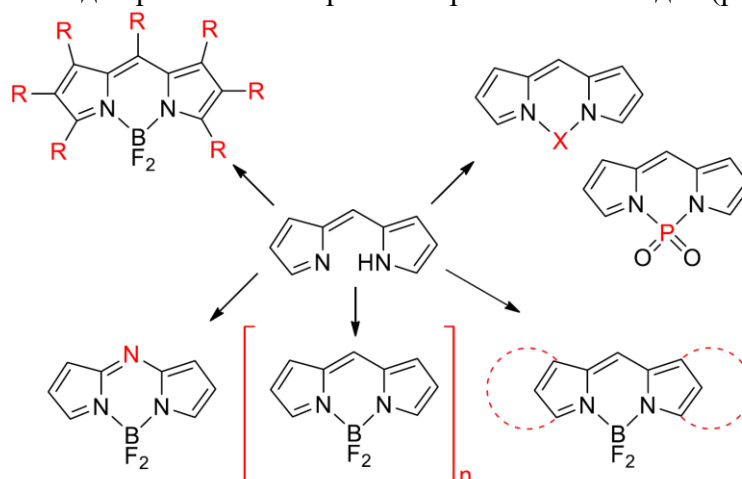


Рисунок 1 – Направления химической модификации дипирриновых люминофоров.

Настоящая работа является итогом более чем десятилетней исследовательской деятельности научной группы в лаборатории координационной и супрамолекулярной химии линейных и циклических олигопиролов Ивановского государственного химико-технологического университета. Основные усилия были направлены на поиск новых структур на основе комплексов дипирринов, пригодных для решения актуальных прикладных задач молекулярной сенсорики и конструирования оптических преобразователей, а также формирование единых подходов к описанию влияния структурных факторов и природы молекулярного окружения соединений на проявление им оптических свойств. Проведенное исследование объединяет развитые автором методологические подходы к установлению закономерностей между структурой координационных соединений на основе дипирриновых лигандов, материалов на их основе, и практически значимыми спектральными и фотофизическими параметрами соединений, а также направленного изменения данных свойств за счет реализации механизмов внутри- и межмолекулярного переноса энергии. Совокупность развитых автором положений существенно расширяет представления о борфторидных и оксофосфорильных комплексах дипирринов как уникальных объектах современной химии и намечает новые направления исследований и практического применения данной группы соединений.

PL-18**ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ПУТЕЙ СОЗДАНИЯ
ИННОВАЦИОННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ**

А. А. Спасов^а, В. А. Косолапов^а, Н. А. Гурова, В. А. Бабкова^а, Ю. Г. Штырлин^б

*^аВолгоградский государственный медицинский университет,
400131, Волгоград, Россия*

*^бКазанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, Казань, ул. Кремлёвская,
18. E-mail: vad-ak@mail.ru*

В статье рассматривается разработка лекарственных препаратов с использованием технологий фармацевтической альтернативы и репозиционирования. Одним из возможных направлений является синтез, изучение и внедрение новых солей, эфиров или комплексов оригинальных лекарственных средств. Особо следует выделить внедрение методов стереоселективного синтеза монохиральных соединений, который позволил значительно снизить использование в клинической практике рацемических препаратов. Нами были проведены исследования по созданию из рацемического препарата К-Mg D-L аспарагината (панангин) стереоселективного К-Mg L-аспарагината (аспаркам-L). Не менее перспективным направлением создания инновационных лекарств является репозиционирование, когда у существующих лекарств устанавливаются новые виды применения, выходящие за рамки первоначальных медицинских показаний. В наших исследованиях была показана возможность репозиционирования сульфасалазина. Было установлено, что противовоспалительный препарат сульфасалазин обладает выраженной антигликирующей активностью, что позволило провести цикл исследований по его влиянию на отдаленные последствия сахарного диабета – нейро-, кардио-, эндотелиопатии.

EXPERIENCE IN USING ALTERNATIVE WAYS OF INNOVATIVE MEDICINES DEVELOPMENT

A. A. Spasov,^a V. A. Kosolapov, N. A. Gurova a V. A. Babkova,^a V. G. Styrlin,^b

^a *Volgograd State Medical University, 1 Pavshikh Bortosv Sq, Volgograd, Russia*

^b *Kazan Federal University, 420008, Kazan, 18 Kremlin St*

E-mail: vad-ak@mail.ru

Abstract. The article discusses the development of drugs using technologies of pharmaceutical alternatives and repositioning. One of the possible directions is the synthesis, investigation and implementation of the new salts, esters or complexes of original drugs. The introduction of methods for the stereoselective synthesis of monochiral compounds should be emphasized, which made it possible to significantly reduce the use of racemic drugs in clinical practice. We carried out studies to create a stereoselective K-Mg L-asparaginate (Asparcam-L) from the racemic preparation K-Mg D-L-asparaginate (Panangin). An equally promising direction in the creation of innovative drugs is repositioning, when new uses for existing drugs are established that go beyond the initial medical indications. Our studies have shown the possibility of repositioning sulfasalazine. It was found that the anti-inflammatory drug sulfasalazine has a pronounced antiglycating activity, which made it possible to conduct a series of studies on its effect on the long-term consequences of diabetes mellitus - neuro-, cardio-, endotheliopathy.

Key words: generic drug, pharmaceutical alternatives, pharmaceutical equivalents, drug repositioning

PL-19

POROUS METAL-ORGANIC FRAMEWORKS: FROM SYNTHESIS TO FUNCTIONAL PROPERTIES

V. P. Fedin*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia*

E-mail: cluster@niic.nsc.ru

Abstract. Lying on the crossing of fundamental inorganic/organic chemistry and development of novel materials, metal-organic frameworks (MOFs) have become one of the most attractive research fields during the past two decades. MOFs can be self-assembled from a large number of metal ions/clusters with organic linkers and can be regarded as multifunctional materials due to a wide range of important properties. MOFs often combine properties caused by specific framework architecture, e.g. permanent porosity, selective gas sorption and separation, and chemical stability, with those ones related to the properties of inorganic building blocks, e.g. luminescence and magnetism. Here we describe our recent results on synthesis, structural characterization and investigation of multifunctional materials based on porous coordination polymers.¹⁻⁴

For a series of microporous MOFs [$\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{R}-\text{bdc})_3(\text{bpy})$] the CH_4 and CO_2 adsorption and relative selectivities have been investigated in detail, and interestingly, a fascinating interplay of luminescence properties with wavelength of excitation and nature of the host aromatic guest molecules has been observed. Moreover, such compounds demonstrate very high selectivity in the processes of separation of benzene and cyclohexane.

We also report two isostructural series of micro- (NIIC-10) and mesoporous (NIIC-20) zinc(II) – thiophene-2,5-dicarboxylate. The obtained microporous MOFs demonstrated excellent adsorption selectivity for CO_2/N_2 gas mixture, and in separation of benzene/cyclohexane mixtures both in gas and liquid phases. Most interestingly, the affinity of the porous MOF towards either benzene or cyclohexane could be rationally switched by the nature of the polyatomic alcohol.

The mesoporous NIIC-20 compounds feature high surface area and rarely observed inversed adsorption affinity for saturated hydrocarbon (ethane) over the unsaturated ones (ethylene, acetylene). The adsorption selectivity factors reach as much as 15.4 for $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ and 10.9 for $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_2$ gas mixtures at ambient conditions, exceeding those for any other porous MOF reported so far. The remarkable combination of high adsorption uptakes and high adsorption selectivities makes the NIIC-20 series a new benchmark of porous materials designed for ethylene separation applications.

References

1. Tuning the Molecular and Cationic Affinity in a Series of Multifunctional Metal-Organic Frameworks Based on Dodecanuclear Zn(II) Carboxylate Wheels / A.A. Lysova, D.G. Samsonenko, P.V. Dorovatovskii // J. Am. Chem. Soc. – 2019 – V. 141 – Iss. 43 – P. 17260–17269.
2. Understanding Hysteresis in Carbon Dioxide Sorption in Porous Metal-Organic Frameworks / S.A. Sapchenko, M.O. Barsukova, R.V. Belosludov [et al.] // Inorg. Chem. – 2019 – V. 58 – Iss. 10 – P. 6811–6820.
3. Exceptionally effective benzene/cyclohexane separation using a nitro-decorated metal-organic framework / A.A. Sapiyanik, K.A. Kovalenko, D.G. Samsonenko [et al.] // Chem. Commun. – 2020 – Vol. 56 – Iss. 59 – P. 8241–8244.
4. A Series of Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Tunable Windows Sizes and Exceptionally High Ethane over Ethylene Adsorption Selectivity / A.A. Lysova, D.G. Samsonenko, K.A. Kovalenko [et al.] // Angew. Chem. Int. Ed. – 2020 – Vol. 59 – P. 20561–20567.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant No. 18-29-04001) and the Russian Science Foundation (Grant No. 19-73-20087).

PL-20**TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPY IN SITU:
PHASE-TRANSITIONS, CRYSTAL GROWTH,
e-BEAM ANNEALING OF AMORPHOUS FILMS****V. Yu. Kolosov**

Ural Federal University, Institute of Natural Sciences & Mathematics, 51 Lenin Ave, Ekaterinburg, Russia. E-mail: Kolosov@urfu.ru

Abstract. In this paper starting from a short review we present our *in situ* TEM studies of thin-film transformations initiated by electron beam primarily for initially amorphous layers of several oxides and chalcogen-based materials.

To change electron beam illumination we change condenser apertures and condensers currents with different beam focusing and beam currents. For some in-situ studies thermal heating of the sample in the TEM holder was added. Annealing of some similar TEM samples outside TEM column was performed to control any specific influence of e-beam. Most experiments have been done for 100KV and 200 KV in different Philips/FEI, JEOL and Tesla TEMs but higher (300Kv) and lower (5 Kv, using LVEM-5) accelerating voltages were also used.

Special attention is paid to the growth of unusual transrotational crystals and corresponding reversible transformations amorphous – crystalline that are important for memory devices based on PCMs (phase-change materials).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 20-02-00906.

ORAL REPORTS

OR-1

РАСШИРЕННЫЕ ИНТЕРАКТИВНЫЕ ТАБЛИЦЫ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ГРИН: ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ В СЛУЧАЕ СЕЛЕКТИВНОГО СНЯТИЯ ЗАЩИТНЫХ ГРУПП

**В. А. Афонина¹, Р. И. Нугманов¹, А. И. Лин¹, С. И. Мусаева¹, О. Климчук²,
Т. И. Маджидов¹, И. С. Антипин¹, А. Варнек²**

¹*Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Россия, 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18;*

²*Университет Страсбурга, 67081, Франция, г. Страсбург, ул. Блеза Паскаля, 4.
E-mail: ValAAfonina@kpfu.ru*

Планирование многостадийного синтеза сложных органических соединений часто приводит к вовлечению в него молекул с несколькими реакционными центрами, что, в свою очередь, диктует необходимость решения задачи селективного проведения реакций. Одним из способов решения данной проблемы является применение избирательной блокады требуемых функциональных групп с помощью защитных групп. Несмотря на огромное количество информации о реакциях, доступной в различных химических базах данных (такая известная химическая база данных, как Reaxys, на настоящий момент включает 53,8 млн реакций), реакционная способность защитных групп применительно к конкретной реакции обычно оценивается либо на основании собственного опыта, либо с помощью литературных источников, содержащих некоторую компиляцию интересующей информации. Хорошим примером таковых является книга Greene's Protective Groups in Organic Synthesis, пережившая уже пять переизданий. Тем не менее такой подход имеет значительные недостатки. Во-первых, квинтэссенция знаний, содержащихся в таких источниках (в частности, в таблицах реакционной способности из вышеуказанной книги), получена за счет ручного анализа, что подводит к мысли о том, что выводы были сделаны на основании изучения сравнительно небольшого набора реакций. При этом следует учесть тот факт, что авторами приводятся только часть ссылок на использованные статьи. Во-вторых, выводы о реакционной способности защитных групп в определенных условиях указываются в виде категории – защитная группа может быть высоко-, средне- или низко реакционноспособна либо с ней могут происходить нецелевые превращения. Третьим недостатком является то, что не учитывается влияние окружения защитных групп. Современные методы, используемые в хемоинформатике, позволяют устранить все вышеописанные недостатки. Разработанная нами система анализа больших реакционных данных условий протекания реакций (с веб-интерфейсом) позволяет полностью автоматически определять присутствие защитных групп в реакции, оценивать, что именно с ними в данном случае происходит (за счет использования подходов «конденсированного графа реакций» и подструктурного поиска), какие условия использовались (кодируются с помощью сочетания «стандартизированных» условий и тегов), и в итоге формировать автоматически обновляемые при поступлении новых данных таблицы реакционной способности защитных групп, схожие по структуре с таковыми у Грин. Несомненным достоинством таких таблиц является возможность оценить реакционную способность в численном виде (процент случаев снятия или нецелевой трансформации) вместе с полным набором ссылок на соответствующие реакции (в химической базе данных Reaxys). Условия, приведенные в данных таблицах, включают не только приведенные в Greene's Protective Groups in Organic Synthesis, но и другие часто встречающиеся в использованном наборе одностадийных реакций каталитического гидрирования условия.

OR-2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТОЙКОСТИ АЛЮМИНИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА ХАСТЕЛЛОЕ G-35 К КОРРОЗИИ В РАСПЛАВЕ ХЛОРАЛЮМИНАТА КАЛИЯ

Ю. Ф. Гордеева¹, Е. С. Филатов^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: julia100990@inbox.ru

²Институт высокотемпературной электрохимии, УрО РАН, 620990, Россия,
г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

E-mail: esfilatov@mail.ru

Сплав Хастеллой G-35 применяется для изготовления аппаратуры, используемой в технологии получения чистого циркония очисткой от гафния в хлоралюминатном расплаве [1,2].

В процессе эксплуатации оборудования обнаружена нестойкость поверхности аппаратов и трубопроводов к коррозии. Хотя предварительные испытания сплава по методике [3] показали положительные результаты по сопротивлению коррозии. Проблема в том, что данные исследования проводятся в среде растворов солей при низкой температуре (до 100 °С) и не дают полной картины коррозии при использовании сплавов в среде расплавленной соли [4]. Поэтому нами проведены испытания в реальных температурных интервалах и с реальным расплавом. Ранее также показано снижение коррозии за счет очистки расплава с помощью алюминиевого протектора [4].

В таблице 1 приведены результаты коррозионного испытания для алитированного образца сплава Хастеллой G-35 в расплаве тетрахлоралюмината калия. Продолжительность испытания составляла 48 часов, температура 450 °С [3].

Таблица 1 – Результаты коррозионного испытания

| Материал | Толщина покрытия (δ), мкм | S, см ² | M ₀ , г | M ₁ , г | M ₀ - M ₁ , г | K _m , г/м ² · ч | П, мм/го д | Масса покрытия до испытания , г |
|-------------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|---|------------------|---|
| Хастеллой G-35+Al | 30 | 2,3 8 | 1,5954 | 1,5785 | 0,0169 | 1,479 | – | ~ 0,0193 |
| Хастеллой G-35 | – | 6,72 | 12,505 4 | 12,501 1 | 0,004 3 | 0,130 | 0,128 | – |

Как видно из таблицы, у алитированного Хастеллой G-35 весовой показатель коррозии (K_m) на порядок меньше, чем у неалитированного сплава, а это значит, что скорость проникновения коррозии для алитированного образца сплава G-35 свидетельствует о повышенной стойкости образца с покрытием в расплаве соли.

Библиографический список

- Штуца М. Г. Цирконий XX1 века / М. Г. Штуца, Е. Филатов // ОАО «ЧМЗ». Материалы научно-технической конференции. – г. Глазов. – 2014. – С. 5–10.
- Corrosion resistance of alloys of Hastelloy in chloroaluminate melts / V. V. Karpov, A. V. Bazhenov, A. V. Abramov [et.al.] // *Chimica Techno Acta*. – 2015. – Vol. 2, № 2, pp. 131–138.
- Сплавы на никелевой основе. Методы определения стойкости против межкристаллитной коррозии: РД24.200.15-90. – Введ. 1991–04–01. – Москва : Издательство стандартов, 1991.
- Филатов Е. С. Исследование механизма коррозии компонентов конструкционных материалов методами ДСК и термодинамического моделирования / Е. С. Филатов, Ю. Ф. Гордеева // ФТИ-2020. Тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию УрФУ. – 2020. – С. 516–517.

OR-3

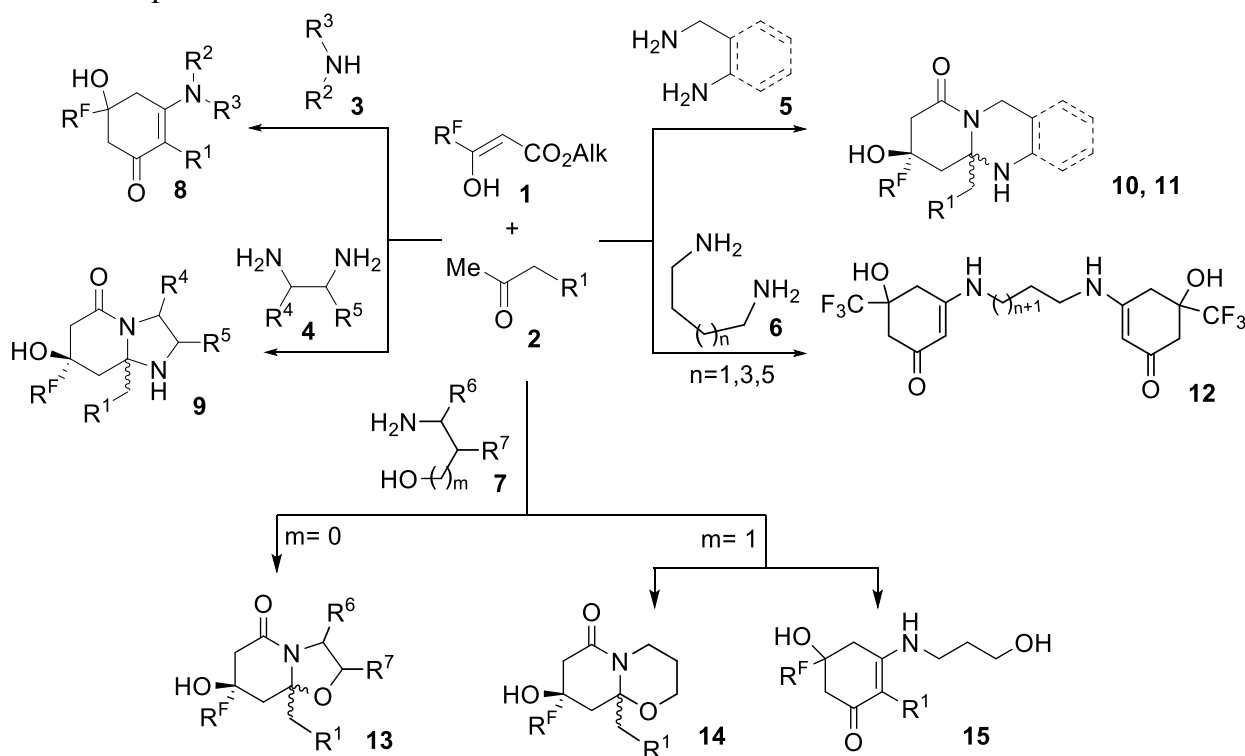
ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЙ ПОДХОД К КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛАМ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРАЛКИЛ-3-ОКСОЭФИРОВ

М. В. Горяева, С. О. Куш, Я. В. Бургарт, В. И. Салоутин

*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, 620108,
г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20.*

E-mail: pmv@ios.uran.ru

Мультикомпонентные подходы с участием 3-оксоэфиров являются перспективной стратегией для построения разнообразных карбо- и гетероциклических структур. Нами найдена трехкомпонентная реакция полифторалкил-3-оксоэфиров **1** и метилкетонов **2** с моноаминами **3**, диаминами **4-6** и аминспиртами **7**, которая открывает путь к созданию широкого ряда соединений различного строения **8-15**.



Библиографический список

1. Three-Component Synthesis of 7-Hydroxy-7-polyfluoroalkylhexahydroimidazo[1,2-a]pyridin-5(1H)-ones / M. V. Goryaeva, Ya. V. Burgart, Yu. S. Kudyakova [et al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2015. – P. 6306–6314.
2. Synthesis of Pyridone Derivatives from 7-Hydroxy-7-poly-fluoroalkylhexahydroimidazo[1,2-a]pyridin-5-ones / M. V. Goryaeva, Y. V. Burgart, Y. S. Kudyakova [et al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2017. – P. 3986–3991.
3. Autocatalyzed three-component cyclization of polyfluoroalkyl-3-oxo esters, methyl ketones and alkyl amines: a novel approach to 3-alkylamino-5-hydroxy-5-polyfluoroalkylcyclohex-2-en-1-ones / M. V. Goryaeva, S. O. Kushch, O. G. Khudina [et al.] // Org. Biomol. Chem. – 2019. – Vol. 17. – P. 4273–4280.
4. Competitive ways for three-component cyclization of polyfluoroalkyl-3-oxo esters, methyl ketones and amino alcohols / V.I. Saloutin, M.V. Goryaeva, S.O. Kushch [et al.] // Pure Appl. Chem. – 2020. – Vol. 92. – P. 1265–1275.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований грант № 18-03-00342.

OR-4

**ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ ГЕЛИ НА ОСНОВЕ
КЕПЛЕРАТНЫХ ПОМ: ПРОЛОНГИРОВАННЫЙ РИЛИЗИНГ
БИОАКТИВНЫХ МОЛЕКУЛ****К. В. Гржегоржевский¹, Н. С. Шевцев¹, В. В. Алехнович¹**¹ *Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.*

E-mail: kirillvalentinovich@urfu.ru

В рамках концепции по созданию систем пролонгированного высвобождения биоактивных молекул (БМ) впервые были получены акриламидные гибридные гели, включающие Кеплератный полиоксомолибдат (ПОМ) $\text{Mo}_{132} = (\text{NH}_4)_{42}[\text{Mo}^{\text{VI}}_{72}\text{Mo}^{\text{V}}_{60}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}] \cdot (\sim 300\text{H}_2\text{O}) \cdot (\sim 10\text{CH}_3\text{COONH}_4)$. Гели были получены посредством полимеризации *in situ* водного раствора акриламида (АА, 15% масс.) и бисакриламида (БАА) в соотношении 37.5:1 в присутствии рибофлавина (РФЛ). Флуоресцентный отклик геля обеспечивался за счет введения родамина-Б (РдБ), который был предварительно модифицирован по карбоксифенильной группе посредством ковалентного связывания с мономером АА через промежуточное образование NHS-эфира РдБ. Для введения Mo_{132} в структуру геля ПОМ предварительно ассоциировался с РдБ-АА в соотношении 1:1 в водном растворе. К полученному раствору добавляли РФЛ для предотвращения нежелательного действия растворенного кислорода, ингибирующего радикальную полимеризацию (РП). Проведенные эксперименты показали, что введение ПОМ в исходную смесь для дальнейшей РП под действием УФ-излучения (ДРЛ, 250 Вт) приводит к полной окислительной деструкции ПОМ и ингибированию процесса гелеобразования. Такое поведение ранее было показано для полимерных композиций ПОМ-Полимер, где Кеплерат понижал концентрацию парамагнитных центров. С целью нивелирования данного эффекта и повышения стабильности ПОМ был предложен оригинальный подход, заключающийся в следующем. Во-первых, после взаимодействия с РдБ-АА ПОМ был далее ассоциирован с поливинилловым спиртом (ПВС) или поливинилпирролидоном (ПВП), обеспечивающих 1,5-кратное покрытие поверхности Кеплерата полимерными звеньями. Во-вторых, водный раствор АА, БАА и РФЛ подвергался предварительной РП под действием УФ (2 мин.) с последующим введением ассоциата ПОМ-РдБ-АА с полимером и дальнейшей полимеризацией под действием мягкого излучения (лампа Fluora, Osram) в течение нескольких часов. Для уменьшения влияния кислорода на РП процесс гелеобразования проводили в атмосфере аргона или под слоем органического растворителя (изопропанола, н-бутанола или гексана).

В результате было показано, что ПВС и ПВП повышают стабильность ПОМ, при этом ассоциация с ПВП приводит как к большей стабильности ПОМ, что можно видеть по интенсивности коричневой окраски геля, обусловленной поглощением ПОМ на 455 нм, так и к значительно более быстрой РП. Такое поведение может быть связано с более плотным покрытием поверхности ПОМ макромолекулами ПВП, что приводит к ее изолированию от свободно радикальных частиц в растворе и, как следствие, предотвращает гашение свободных радикалов за счет окислительной деструкции ПОМ. Кроме того, нельзя исключать каталитическое влияние лактамного фрагмента в структуре ПВП на процесс образования или поддержания высокой концентрации свободно-радикальных частиц.

Выдерживание геля в фосфатном буфере и в 0,1 М NaOH подтвердило pH-зависимый характер деструкции ПОМ в структуре геля и обусловленное этим разгорание флуоресценции РдБ-АА. Предварительные опыты по ассоциации Mo_{132} с дигидроксифенилаланином (леводопа) показали возможность связывания с поверхностью ПОМ до 6–8 молекул прогормона. Таким образом, данные гибридные гели могут быть использованы для доставки целого спектра БМ в течение длительного периода времени в высокоvascularизированные ткани организма.

OR-5

INVESTIGATION OF HYDRODYNAMIC PARAMETERS DISTRIBUTION IN HEAT EXCHANGE TUBES OF FALLING FILM EVAPORATOR

V. N. Gushshamova, A. P. Khomyakov, I. S. Kovalev, S.V.Mordanov

*Ural Federal University of the first President of Russia B. N. Yeltsin, 19 Mira St., Yekaterinburg,
620002, Russia*

E-mail: 89126634949@yandex.ru

Abstract. Falling film evaporators have a high heat transfer rate with relatively small volumes of the device [1, 2, 3]. It is advisable to have information about changes in hydrodynamic parameters along the length of heat exchange tubes, when developing a falling film evaporator.

To obtain data on changes in the parameters of the vapor-liquid mixture along the length of the evaporator tube, we developed a mathematical model of the processes occurring in heat exchange tubes and a method for calculating the evaporator.

The research was carried out for the film evaporator with heat exchange tube (diameter of the tube $\varnothing 38 \times 2$ mm, length of the tube $L=7$ m) with the following main technological parameters of the device:

1. Consumption of the initial solution: 50 l/h, 100 l/h, 150 l/h;
2. Useful temperature difference: 15°C, 20°C, 25°C;
3. The temperature of the initial solution: 60°C, 70°C, 80°C;
4. The boiling point of the solution 70°C.

The following data on changes in technological parameters along the length of heat exchange tubes are obtained: absolute pressure in the tube space, pressure losses along the length of the tube, mass flow rates of water and secondary steam in the tube space, and secondary steam velocities along the length of the tube.

We have studied the effect of the flow rate and temperature of the initial solution, the useful temperature difference on the distribution of hydrodynamic parameters along the length of the heat exchange tube of the evaporator.

The obtained data on the distribution of hydrodynamic parameters were used in the development of film-type evaporators.

References

1. Evaporation of heat sensitive materials / J. G. Moore, W. E. Hesler // Chemical Engineering Progress. – 1963. Vol. 59. – P. 87–92.
2. Heat transfer in falling-film long-tube vertical evaporators / J. R. Sinek, E. H. Young // Chemical Engineering Progress. – 1962. Vol. 58 – P. 74–80.
3. Modeling and simulation of an industrial falling film evaporator for alumina production / X. Wang, P. Xiong, K. Suna, Y. Xie, C. Yang // Chemical Engineering Research and Design. – 2019. Vol. 154. – P. 303–315.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-53-55002)

OR-6

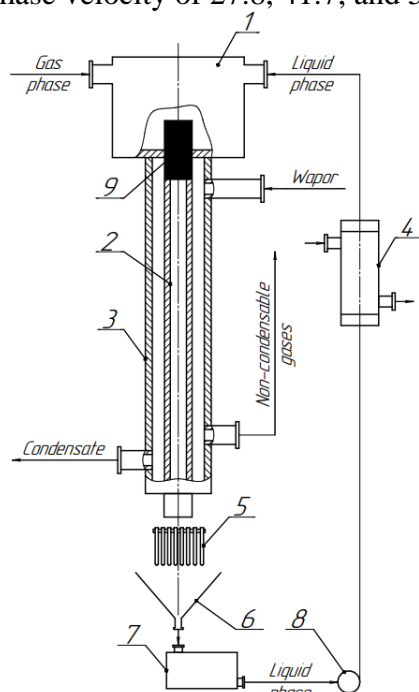
INVESTIGATION OF TWO-PHASE FLOW HYDRODYNAMICS OF HEAT EXCHANGE TUBE OUTLET FALLING FILM EVAPORATOR

V. N. Gushshamova, A. P. Khomyakov, I. S. Kovalev, S. V. Mordanov

*Ural Federal University of the first President of Russia B. N. Yeltsin, 19 Mira St.,
Yekaterinburg, 620002, Russia
E-mail: 89126634949@yandex.ru*

Abstract. Studies of hydrodynamics and heat transfer in falling film evaporators are presented in a significant number of scientific papers [1, 2, 3]. This work is devoted to the study of a distribution of a gas phase velocity and a liquid phase irrigation density at the outlet of the heat exchange tube of the falling film evaporator.

For this study, the experimental setup was used, which shown in figure 1. The studies were performed at the gas phase velocity of 27.8, 41.7, and 55.6 m/s and the liquid phase flow rate of 100 l/h.



1. Upper solution chamber;
2. Heat exchange tube;
3. Evaporator;
4. Heat exchanger;
5. Test tube cassette;
6. Funnel;
7. Condensate tank;
8. Pump;
9. Distribution device

Figure 1. Installation diagram of the film evaporator

The study obtained data on the distribution of the gas phase velocity and the liquid phase irrigation density at a distance of 0.2, 0.4, 0.6 and 0.75 m from the lower section of the heat exchange tube.

The obtained data are necessary for the development of the lower solution chamber and separator of the film-type evaporator.

References

1. Joint effects of liquid level and baffle height on the particle distribution and pressure drop in a vertical two-pass circulating fluidized bed evaporator with a baffle / N. Li, Y. Zhang, F. Jiang, G. Qi, H. Wang, R. Su, W. Zhang, N. Shi // Powder Technology. – 2019. Vol. 364. – P. 27–35
2. Comparison of kinetic theory evaporation models for liquid thin-films / E. Aursanda, T. Ytrehus // International Journal of Multiphase Flow. – 2019, Vol. 116. – P. 67–79
3. Modeling and simulation of an industrial falling film evaporator for alumina production/ X. Wang, P. Xiong, K. Suna, Y. Xie, C. Yang // Chemical Engineering Research and Design. – 2019. Vol. 154. – P. 303–315

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-53-55002)

OR-7

EXPERIMENTAL STUDIES OF THE PROCESS OF COOLANT EVAPORATION

A.P. Khomyakov, V. S. Kryukova, V. N. Gushshamova, S. S. Petsura, I. S. Kovalev,
S. V. Mordanov, T. V. Khomyakova

Ural Federal University of the first President of Russia B. N. Yeltsin, 19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia.

E-mail: 89126634949@yandex.ru

Abstract. Cooling lubricants based on triethanolamine (CL) are widely used in metal processing because of need for cooling in the processing area of the product, reducing tool wear, and ensuring quality of the processed surface [1, 2, 3, 4]. It is advisable to pre-concentrate the coolant for disposal.

The experiments were carried out on a pilot evaporation installation, shown in figure 1. Experimental studies of CL evaporation were carried out at the mass fraction of dry substances in the solution from 4.1 to 76.7%.

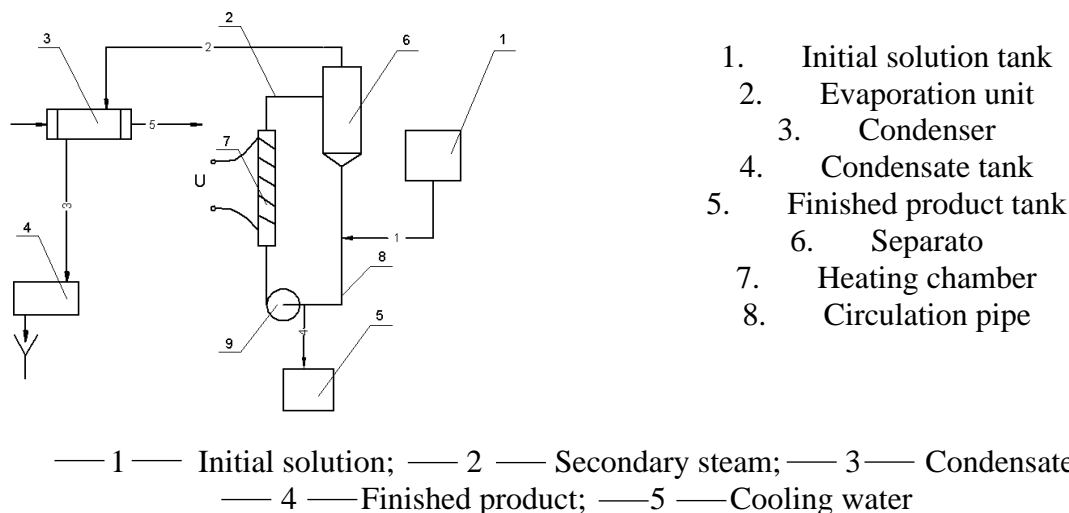


Figure 1. Scheme of experimental evaporation installation

The results of experimental studies have shown that it is possible to thicken the cooling lubricants in evaporators.

In the study, we obtained the following dependence: density change of CL temperature at various mass fraction of dry substances in the solution; change the CL boiling point from the mass fraction of dry substances in the solution; change the CL dynamic viscosity from the mass fraction of dry substances in the solution at temperature of 20°C and 40°C.

We obtained the relationships of changes in the CL density as a function of temperature for the mass fraction of dry substances in the solution of 4.1%, 16.4%, 37.8% and 76.7%. In addition, we obtained relationship of changes of the CL boiling point from the mass fraction of dry substances in the solution.

References

1. Priarone P.C. On the concurrent optimization of environmental and economic targets for machining // Journal of Cleaner Production. – vol. 190 – 2018. – P. 630–644
2. Amiril A.S. A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: Recent research, performance, and applications // Journal of Cleaner Production. – vol.168 – 2017. – P. 1571–1589
3. Benedicto E. Technical, Economic and Environmental Review of the Lubrication/Cooling Systems Used in Machining Processes // Procedia Engineering. – Vol. 184 – 2017. – P. 99–116
4. Denkena B. Energy Efficient Machining with Optimized Coolant Lubrication Flow Rates // Procedia CIRP. – Vol.24 – 2014. – P. 25–31

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-53-55002)

OR-8

**OPTIMIZING TEMPERATURE AND ILLUMINATION FOR ENHANCED
ASTAXANTHIN PRODUCTION BY STRAINS
OF *P. RHODOZYMA*****O. N. Kanwugu¹ C. Nutakor,¹ T. V. Glukhareva,^{1,2} E. G. Kovaleva¹**¹*Ural Federal University, 28 Mira St., Russia, Yekaterinburg, 620078,*²*I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, 22 S. Kovalevskaya St. /
20 Akademicheskaya St., RU, 620990 Ekaterinburg, Russia*

E-mail: nabayire@gmail.com

Abstract. Astaxanthin (AST) is an industrially valuable carotenoid renowned for its exceptional antioxidant activity as well as effective pigmentation [1]. It has long been of value in the food and feed industries as a colorant, with a recent upsurge of usage and demand in the pharmaceutical, nutraceutical and cosmetic as accumulating evidence bestow on it an array of biological activities including anti-diabetic, cardioprotective, anti-inflammatory as well as immune modulation [2]. Though widely distributed in nature (found in algae, bacteria, yeast, marine organisms and plants), the chemically synthesized variant predominates on the global market due to higher cost and relatively lower productivity associated with natural production [3]. It is in this regard we evaluate temperature and light in an attempt of optimize these factors for higher production of astaxanthin by the red yeast *P. rhodozyma* strain Y1654 and Y1655.

Shake flasks batch cultures of the two strains were cultivated for 120 hr in YPD media by inoculation with 48 hr old seed culture grown at 20 °C under constant illumination and agitation (150 rpm). Cultures were incubated at different temperatures (14–22 °C) and illumination. For the effect of light, LED bulbs of different colors (Red, Blue, Green, Yellow and White) were used. Dry cell weight and astaxanthin production were assessed every 24 hr.

Though 22 °C as well as different colors of light are yet to be evaluated, hitherto the highest astaxanthin content was observed on the last day (after 120 hrs) for all cultures. In addition, cultures cultivated at 14 °C resulted in the maximum production of astaxanthin by both strains – as high as 1.81 mg/L for Y-1654 and 1.43 mg/L for Y-1655. Furthermore, Y-1654 (0.32 mg AST per 1 g DCW) is superior to Y-1655 (0.22 mg AST per 1 g DCM) in production of astaxanthin. In relation to biomass, Y-1654 (average DCW: 2.79 g/L at 20 °C; 5.22 g/L at 18 °C; 6.66 g/L at 16 °C and 5.69 at 14 °C) generally lags behind Y-1655 (5.15 g/L at 20 °C; 6.73 g/L at 18 °C; 6.40 g/L at °C) though at 16 °C similar DCW was observed; 6.66 g/L vs. 6.67 g/L respectively, which represents the highest biomass yield for each strain.

Temperature and illumination are crucial factors for optimizing biotechnological production of astaxanthin by *P. rhodozyma*. Temperatures lower than 20 °C are favorable for maximum production of astaxanthin by both strains of *P. rhodozyma*.

References

1. Effect of different sugar sources on *P. Rhodozyma* y1654 growth and astaxanthin production / O. N. Kanwugu, S. A. Shatunova, T. V. Glukhareva [et al.] // *Agronomy Research*. –2020. –Vol. 18, Special Iss. 4. – P. 1700–1716.
2. Biotechnological production of astaxanthin with *Phaffia rhodozyma*/*Xanthophyllomyces dendrorhous* / I. Schmidt, H. Schewe, S. Gassel, // *Applied Microbiology and Biotechnology*. –2011. – Vol. 89, Iss. 3. – P. 555–571.
3. Astaxanthin: A review of its chemistry and applications / I. Higuera-Ciapara, L. Felix-Valenzuela, F. M. Goycoolea // *Critical reviews in food science and nutrition*. –2006. –Vol. 46, Iss. 2. – P. 185–196.

This work was supported by the Russian Science Foundation, project # 20-66-47017.

OR-9

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АРИЛ-[1,2,3]ТРИАЗОЛО[4,5-*d*]ПИРИМИДИНОВ

И. А. Агафонова, А. К. Елтышев, Н. П. Бельская

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: irina.agafonova.1999@gmail.com

Конденсированные пиримидины представляют собой привлекательный класс гетероциклов из-за их ценных биологических свойств и применения в химии материалов¹. 8-Азапурины, в которых атом С8 природного пурина заменен на азот, являются особенно многообещающими соединениями благодаря их выдающимся фотофизическим свойствам^{2,3}. Эти соединения также известны хорошей термической и фотостабильностью, хорошей чувствительностью к микросреде и совместимостью с биологическими средами.

Мы разработали эффективный метод синтеза новых производных 1,2,3-триазолопиримидинов **3a-e**, содержащих различные заместители и функциональные группы (Схема 1). Это позволяет манипулировать их физико-химическими, оптическими и биологическими свойствами в зависимости от структуры.

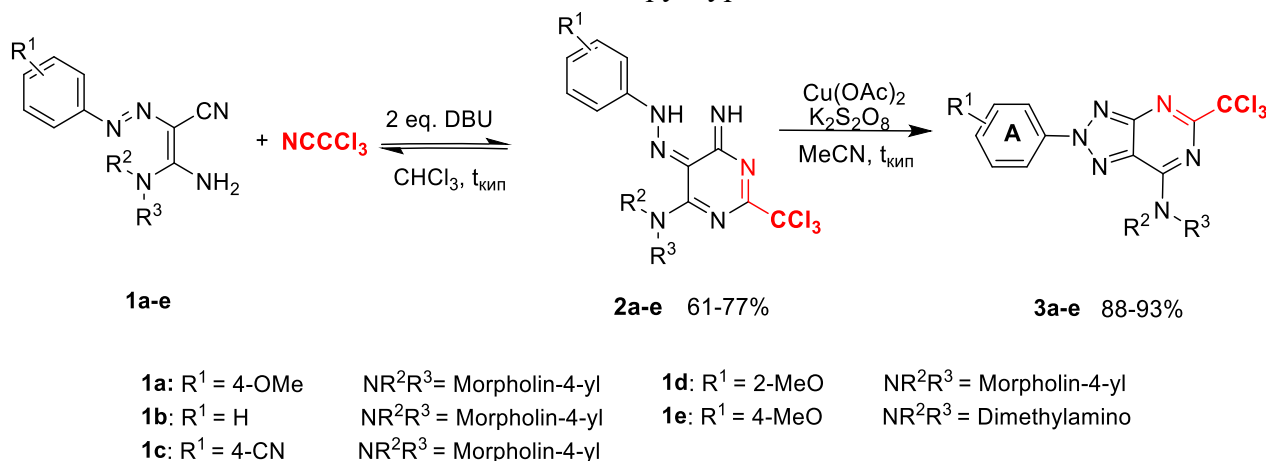


Схема 1 – Синтез 2-арил-[1,2,3]триазоло[4,5-*d*]пиримидинов **3a-e**

Растворы 2-арил-[1,2,3]триазоло[4,5-*d*]пиримидинов обладают синей флуоресценцией (408–457 нм), характеризуются умеренными значениями квантового выхода (до 12,1%) и хорошим сдвигом Стокса (до 6496 cm^{-1}).

Библиографический список

1. Synthesis and Biological Activity of Oxazolopyrimidines / L. M. De Coen, B. I. Roman, M. Movsisyan [et al.] // European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – Vol. 2018, Iss. 19. – P. 2148–2166.
2. Wierzchowski J. 8-Azapurines as isosteric purine fluorescent probes for nucleic acid and enzymatic research / J. Wierzchowski, J. M. Antosiewicz, D. Shugar // Molecular BioSystems. – 2014. – Vol. 10, Iss. 11. – P. 2756–2774.
3. An effective and facile synthesis of new blue fluorophores on the basis of an 8-azapurine core / A.K. Eltyshv, P.O. Suntsova, K.D. Karmatskaia [et al.] // Organic and Biomolecular Chemistry. – 2018. – Vol. 16, Iss. 48. – P. 9420-9429.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-13-00089.

OR-10

**УЛАВЛИВАНИЕ ФТОР-ИОНА В ПРОЦЕССЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЖРО
МЕТОДОМ УПАРИВАНИЯ НА ОПЫТНОЙ УСТАНОВКЕ**

К. В. Костромин¹, И. К. Новоселов¹, А. А. Бир¹, Б. Я. Зильберман², А. Ю. Николаев², М. С. Агафонова-Мороз², И. В. Блажева², Д. В. Рябков², А. П. Хомяков³

¹ АО «СвердНИИХиммаш», 620010, Россия, г. Екатеринбург, ул. Грибоедова, 32.

² АО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина»,
194021, Россия, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., 28.

³ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: inkost@inbox.ru

При обращении с жидкими радиоактивными отходами методом упаривания для улавливания фтор-иона предложен способ, который включает в себя очистку регенерированной азотной кислоты в процессе ректификации с отгонкой в паровую фазу фтор-иона.

Предложенный способ был реализован на опытной установке, которая включает в себя выпарной аппарат с естественной циркуляцией, ректификационную колонну, щелочной абсорбер, конденсатор, емкостное оборудование, насосы и другое вспомогательное оборудование.

В колонне ректификационной в процессе исследования обнаружено наличие избыточного потока флегмы, образующейся за счет тепловых потерь.

Образование избытка флегмы препятствовало получению требуемой концентрации азотной кислоты в кубе ректификационной колонны из-за недостаточного потока пара относительно флегмы.

На наружную поверхность выпарного оборудования для исключения дополнительного потока флегмы смонтирован электрический обогрев.

В результате исследований процесса ректификации азотной кислоты изучено распределение фтор-иона по тарелкам ректификационной колонны, оценена эффективность основного технологического оборудования опытной установки.

В ходе проведенных исследований достигнуто требуемое концентрирование азотной кислоты в кубе ректификационной колонны. Концентрация фтор-иона в дистилляте после щелочной абсорбции удовлетворяет заданным требованиям. Основная доля фтора абсорбирована в кубовом растворе в виде фторида натрия.

Показана принципиальная возможность и эффективность предложенного способа абсорбции фтор-иона и следов азотной кислоты в щелочном скруббере с использованием щелочного раствора в качестве флегмы.

OR-11

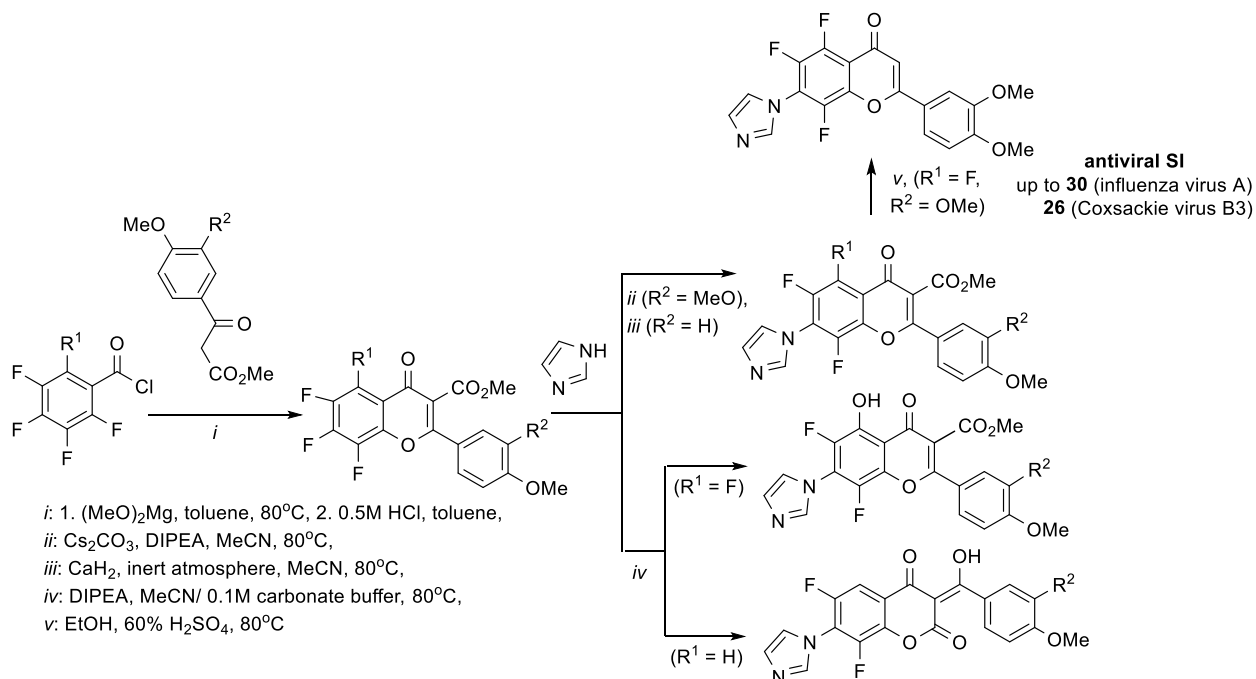
ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОТИВОВИРУСНЫЕ АГЕНТЫ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АРИЛ-4-ОКСО-4Н-ПОЛИФТОРХРОМЕН-3-КАРБОКСИЛАТОВ

М. А. Артемьева, К. В. Щербаков, Я. В. Бургарт, В. И. Салоутин

*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620137, Россия,
г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22.
E-mail: artemyeva.masha@gmail.com*

Сейчас в медицинской химии, как никогда, актуален вопрос получения эффективных противовирусных препаратов. К числу массовых заболеваний, на долю которых ежегодно приходится до 90% случаев регистрируемых ОРВИ, относится грипп. Среди препаратов, рекомендованных для лечения больных гриппом, используются *занамивир* и *ланинамивир*, имеющие строение замещенных пиранов. Кроме того, в последние годы отмечается тенденция к активизации энтеровирусной инфекции, одними из основных возбудителей которой являются вирусы Коксаки семейства пикорнавирусов, против которых пока ещё не разработано специфических препаратов. В этой связи перспективными являются работы, направленные на поиск противовирусных препаратов в ряду функционализированных флавонов, обнаруживающих широкий спектр биологической активности.

В докладе обсуждены аспекты синтеза 4'-метокси- и 3',4'-диметоксизамещенных полифторфлавонов, галогенированных производных природных аналогов и их модификации в реакции с имидазолом, являющимся структурным фрагментом противовирусного средства *ингавирин*. Направленной модификацией полифторфлавонов-3-карбоксилатов в основных условиях получены их 7-имидазолилзамещенные производные. Установлены особенности трансформации полифторфлавонов в водно-органической среде в зависимости от строения исходного фторсодержащего субстрата, обнаружены альтернативные варианты флавонов-5-гидрокси- и флавонов-кумариновых перегруппировок для 5,6,7,8-тетрафтор- и 6,7,8-трифторфлавонов-3-карбоксилатов, соответственно. Оценена противовирусная активность синтезированных соединений в отношении вирусов гриппа А (H1N1) и Коксаки В3, показана перспективность соединений этого ряда в качестве потенциальных противогриппозных препаратов.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Министерства промышленности и науки Свердловской области (проект № 20-43-660011).

OR-12

BLENDS OF POLY-3-HYDROXYBUTYRATE AND POLY-ε-CAPROLACTONE: MORPHOLOGY, PROPERTIES AND BIOCOMPATIBILITY

A. N. Boyandin,^{1,2} A. A. Sukhanova,¹ E. D. Nikolaeva,³ A. G. Sukovaty²

¹*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology,
31 Krasnoyarsky Rabochy Ave., Krasnoyarsk, 660037, Russia.*

²*Institute of Biophysics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, 50, build. 50, Akademgorodok, Krasnoyarsk 660036, Russia.*

³*International Scientific Centre for Studying Extreme States of an Organism, Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, 50, build.12/2, Akademgorodok, Krasnoyarsk 660036, Russia.*

E-mail: araneus@mail.ru

Abstract. The use of biocompatible and biodegradable polymers is essential for modern biomedicine. One of the approaches to improving the mechanical properties of pure polymers is to obtain mixtures based on them. A series of films was obtained from blends of poly-3-hydroxybutyrate (PHB) and poly-ε-caprolactone (PCL). The structure, physical, mechanical and biological properties of the films were investigated, depending on the ratio of the components. The microscopic structure of films was determined by the main component of the blend: the films were porous with a predominance of PHB and relatively smooth with a predominance of PCL. The highest values of elongation at break (229–269%), as well as the local maximum values of tensile strength (14–15 MPa) are noted for mixtures with a PHB content of 5–25%. At a PHB content of 25% and 75%, local maxima of Young's modulus are observed (507 and 655 MPa, respectively). When the ratio of the components in the mixture was equal (50:50 by weight), the films were heterogeneous and had the lowest total indicators of mechanical strength (ultimate strength and elongation at break were 3 MPa and 15.5%, respectively). A study of the biocompatibility of mixed films in a culture of NIH 3T3 mouse fibroblasts based on the results of DAPI staining and determination of the number of adhered cells in the MTT test showed the absence of cytotoxic action, as well as high adhesion and cell proliferation, in some cases exceeding the data for films from pure PHB and PCL. This demonstrates the suitability of PHB-PCL mixtures for the production of cell carriers for tissue engineering and other reconstructive technologies.

Table 1. Properties of films from PHB and PCL blends

| PHB/PCL, % | Tensile strength, MPa | Young's modulus, MPa | Elongation at break, % | MTT, 7 days, cells × 10 ⁵ /cm ² |
|---------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------|--|
| 100/0 | 20.1 ± 3.6 | 3147 ± 67 | 1.48 ± 0.07 | 2.18±0.47 |
| 95/5 | 29.6 ± 5.2 | 2690 ± 196 | 2.02 ± 0.07 | 3.37±0.64 |
| 90/10 | 22.3 ± 4.4 | 1815 ± 199 | 4.35 ± 0.46 | 2.91±0.29 |
| 75/25 | 8.3 ± 1.3 | 655 ± 63 | 35.0 ± 2.2 | 3.40±0.35 |
| 50/50 | 3.1 ± 0.5 | 194 ± 22 | 15.5 ± 1.2 | 3.52±0.89 |
| 25/75 | 14.8 ± 2.1 | 507 ± 33 | 229.2 ± 9.6 | 4.14±0.71 |
| 10/90 | 14.8 ± 1.8 | 361 ± 23 | 255.1 ± 14.3 | 2.32±0.24 |
| 5/95 | 13.9 ± 2.3 | 234 ± 19 | 268.8 ± 18.5 | 2.52±0.44 |
| 0/100 | 9.4 ± 1.1 | 238 ± 14 | 129.9 ± 22.4 | 2.93±0.42 |

This work was carried within the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, project No. FEFE-2020-0015.

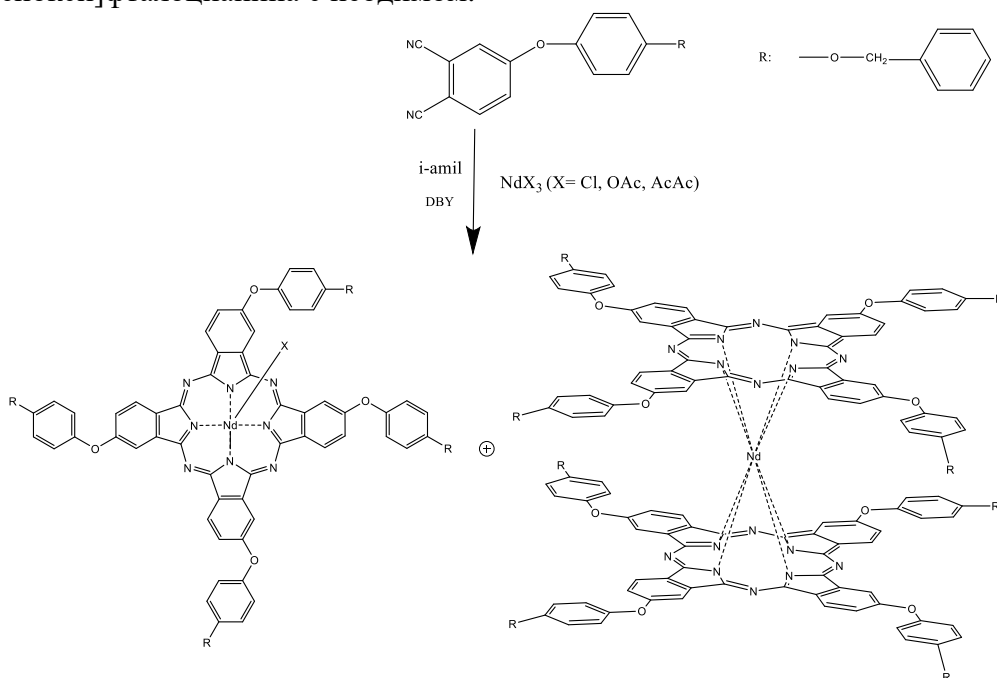
OR-13

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ
ТЕТРА-4-[(4-БЕНЗИЛОКСИ)ФЕНОКСИ]ФТАЛОЦИАНИНА С НЕОДИМОМ****А. Н. Бычкова, Т. В. Тихомирова, А.С. Вашурин**

Ивановский государственный химико-технологический университет, ИГХТУ, 153008, Россия, г. Иваново, Шереметевский просп., 10.
E-mail: anna.bychkova150397@gmail.com

Комплексы фталоцианинов с металлами представляют собой соединения с перспективными свойствами: высокая химическая, термическая устойчивость, а также уникальные оптические и электрические свойства. Наиболее перспективными областями применения фталоцианиновых комплексов являются ФДТ, катализ, органические светоизлучающие устройства, также они используются в жидкокристаллических дисплеях и в качестве фотопроводников. Редкоземельные металлы имеют высокие координационные числа и, следовательно, могут образовывать комплексы фталоцианинов различного строения: плоские и сэндвич-типа. Определенный интерес представляют сэндвич-комплексы с лантаноидом. Природа центрального иона металла и заместители являются инструментом для тонкой настройки физико-химических характеристик соединений. Недостатки фталоцианинов, связанных с низкой растворимостью и тенденцией к агрегации, можно преодолеть с помощью химической модификации периферии макроцикла путем введения феноксильных заместителей.

В связи с этим данная работа посвящена оптимизации получения тетра-4-[(4-бензилокси)фенокси]фталоцианина с неодимом.

**Схема 1**

Синтез осуществляли темплатной конденсацией 4-бензилокси)феноксифталонитрила с солями неодима в кипящем *изо*-амиловом спирте в присутствии ДБУ (схема 1). Изучено влияние природы соли комплексообразователя на выход целевых продуктов. Состав и структуру данных соединений определяли с помощью современных физико-химических методов.

Благодаря хорошей растворимости целевых комплексов в органических растворителях изучены их спектральные свойства.

OR-14

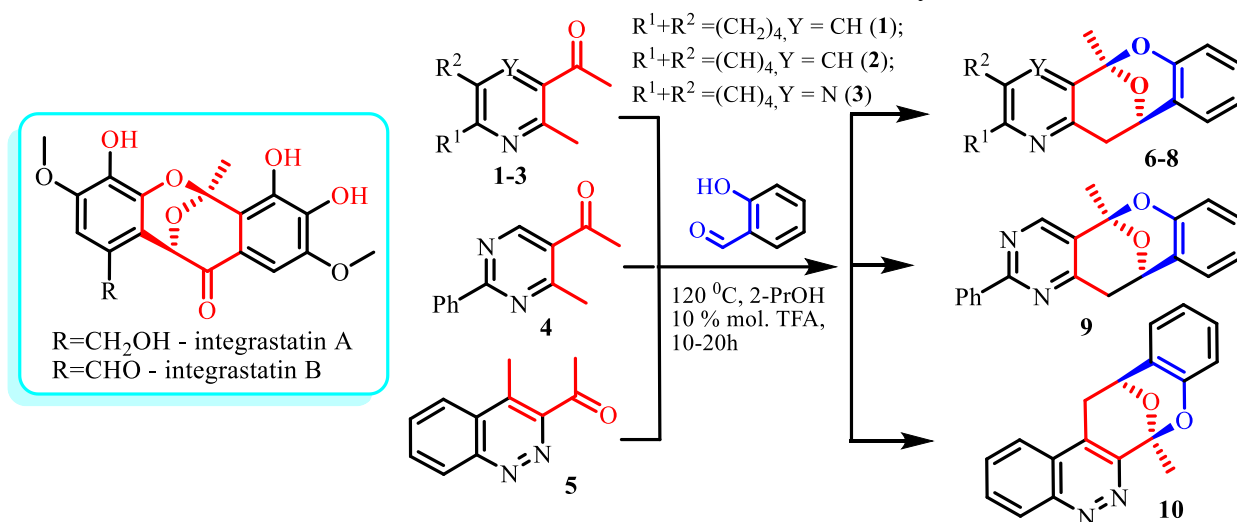
СИНТЕЗ НОВЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
ПРОИЗВОДНЫХ ЭПОКСИБЕНЗО[7,8]ОКСОЦИНА

С. Ю. Чикунов, Е. Н. Соловьева, И. В. Кулаков

Тюменский государственный университет, 625003, Россия, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а.

E-mail: s.y.chikunov@utmn.ru

Ранее нами было показано, что при конденсации 3,5-диацетил-2,6-диметилпиридина с салициловым альдегидом в кислой среде образуется продукт внутримолекулярной циклизации – производное 5*H*-5,11-эпоксибензо[7,8]оксоцино[4,3-*b*]пиридина¹, которое является очень близким структурным пиридиновым аналогом природных интегратистатов А и В, являющихся ингибиторами интегразы ВИЧ-1 (схема 1). Было установлено, что и другие 3-ацетил-2-метилпроизводные пиридина, содержащие донорные и акцепторные заместители в данных условиях также претерпевают циклизацию в производные 5*H*-5,11-эпоксибензо[7,8]оксоцино[4,3-*b*]пиридина. Однако представляло несомненный интерес, как поведут себя в данной реакции с салициловым альдегидом и другие гетероциклические структуры, в частности, аза- и диазгетероциклы, содержащие в обязательном порядке нужные для циклизации активную метильную и ацетильную группы. Синтезировав необходимые нам производные тетрагидрохинолина **1**, хинолина **2**, хиноксалина **3**, пиримидина **4** и циннолина **5**, которые также привлекают внимание ученых ввиду их ценных фармакофорных свойств, мы показали возможность их циклизации с салициловым альдегидом до соответствующих оксоцинов **6-10**.

Схема 1 – Синтез производных эпоксибензо[7,8]оксоцина **6-10**

Показано, что наличие в структурах **3-5** дополнительного электроотрицательного атома азота весьма благоприятно влияет на увеличение СН-кислотности метильной группы и, соответственно, на выходы целевых оксоцинов **4-6** и сокращение времени реакции.

Библиографический список

- Олещук А. Л. Синтез новых производных 5*H*-5,11-эпоксибензо[7,8]оксоцино[4,3-*b*]пиридина / А. Л. Олещук, В. А. Ковеза, С. Ю. Чикунов, И. В. Кулаков // Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов (MOSM2019): 3-я Межд. науч.-практ. конф.: материалы и доклады (Екатеринбург, 13–16 ноября 2019 г.). – Екатеринбург, 2019. – УД-20.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00376 А.

OR-15

НОВЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ СЕНСОР НА СЕРЕБРО (I) НА ОСНОВЕ ПИРИДИНА, СОДЕРЖАЩЕГО ТЕТРАЦИАНОБУТАДИЕНОВЫЙ МОТИВ**С. С. Чунихин, О. В. Ершов**

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр., 15.

E-mail: chunikhinss@mail.ru

Соединения серебра в настоящее время нашли свою прикладную нишу и используются в предметах быта, водоочистительной технике, а также в фармацевтике. Однако избыток серебра может быть опасен как для здоровья, так и для окружающей среды. Поэтому разработка способов его детектирования остается актуальной.

Нами разработан новый сенсор, способный эффективно детектировать присутствие ионов серебра в воде при концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, посредством оптического отклика. Предшественником сенсора является хлорпиридин **1**, полученный взаимодействием дезоксианизаина с тетрацианоэтиленом в присутствии HCl¹ (рис. 1). Дальнейшее замещение хлора на малонитрил, катализируемое карбонатом цезия, приводит к формированию сенсора – 5,6-бис(4-метоксифенил)пиридина **2**, содержащего тетрацианобутадиеновый фрагмент (ТСРy).

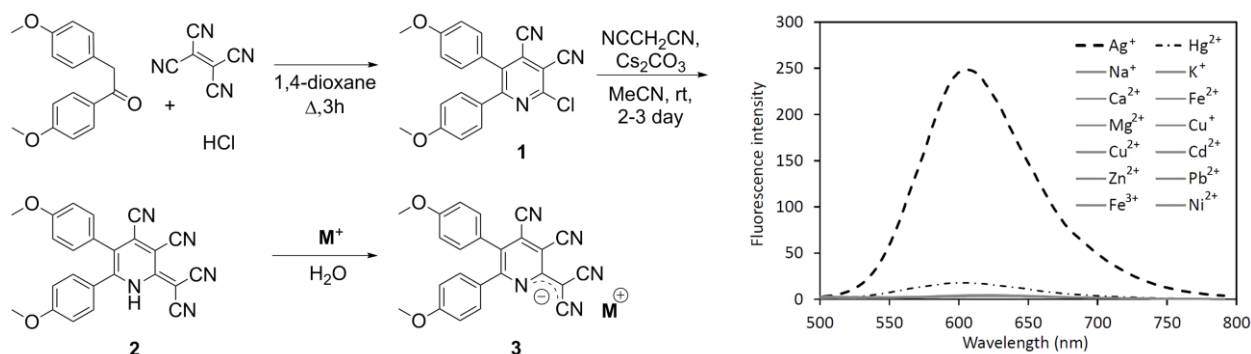


Рисунок 1 – Синтетический путь и хемосенсорные свойства соединения **2**.

Способность ТСРy к солеобразованию с металлами была выявлена ранее² и обусловлена наличием большого количества электроноакцепторных циано-групп, N–H фрагмента, а также сопряжения по всей молекуле. Таким образом, можно предположить формирование комплекса **3** в растворах ТСРy с металлами. Выявлено, что добавление ТСРy **2** к растворам, содержащим ионы металлов в концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в пропорциях 1:1, не вызывает каких-либо визуальных изменений. Исключением являются ионы серебра, а также ртути. В их присутствии наблюдается появление оранжевой флуоресценции, по интенсивности которой можно судить о содержании этих ионов в воде. Оптический отклик на ионы серебра на порядок выше ртути, поэтому можно утверждать высокую эффективность применения ТСРy **2** в качестве хемосенсора по отношению к ионам Ag⁺.

Таким образом, особенности строения ТСРy позволяют предполагать их дальнейшее применение в создании перспективных флуорофоров и хемосенсоров.

Библиографический список

1. Synthesis and solid-state fluorescence of aryl substituted 2-halogenocinchomeric dinitriles / O. V. Ershov, M. Yu. Ievlev, M. Yu. Belikov [et al.] // RSC Adv. – 2016. – Vol. 6. – P. 82227–82232.
2. Novel chromophores of cyanopyridine series with strong solvatochromism and near-infrared solid-state fluorescence / S. S. Chunikhin, O. V. Ershov, M. Yu. Ievlev [et al.] // Dyes and Pigments. – 2018. – Vol. 156. – P. 357–368.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90221.

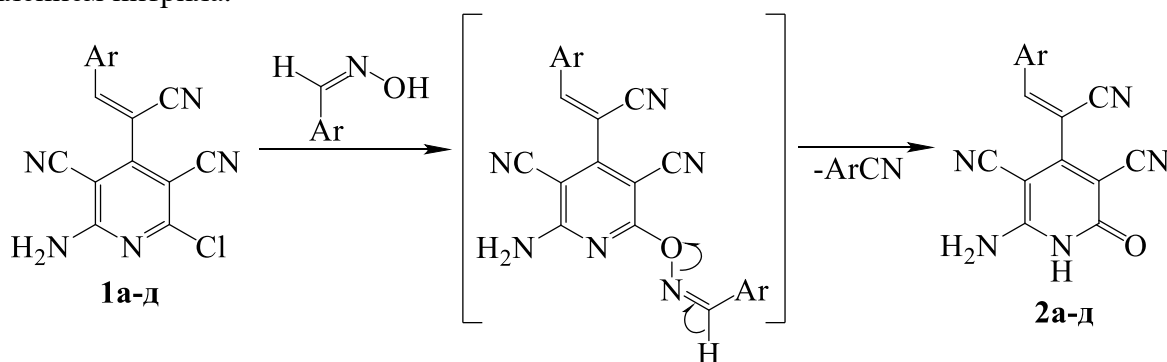
OR-16

СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОТЕНЦИАЛЬНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ ЦИАНОЗАМЕЩЕННЫХ 4-СТИРИЛПИРИДИН-2-ОНОВ**Н. П. Дианов, А. Ю. Алексеева**

ФГБОУ ВО «Чувацкий государственный университет имени
И. Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр., 15.
E-mail: nikol.dian17@gmail.com

Органические донорно-акцепторные хромофоры представляют собой биполярные молекулы, содержащие сопряженную систему кратных связей с концевыми электроноакцепторными и электронодонорными фрагментами. Такие системы обладают хорошими оптическими и электрохимическими параметрами, которые находят широкое применение в фотофункциональных устройствах благодаря своим уникальным свойствам переноса заряда.

В данной работе нами предлагаются новые цианозамещенные-4-стирилпиридин-2-онов **2**, полученные на основе хлорпиридинов **1** согласно схеме 1. Синтез основан на реакции нуклеофильного замещения атома галогена оксимом ароматического альдегида с последующим отщеплением нитрила.



Ar: C_6H_5 (a), $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (б), $2\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (в), $4\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ (г), $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ (д)

Схема 1 – Синтез цианозамещенных 4-стирилпиридин-2-онов **2a-d**

Как показало исследование спектрально-люминесцентных свойств соединений **2**, в растворителях, проявляющих основные свойства, происходит гипсохромный сдвиг максимума поглощения, а использование кислотных растворителей приводит к смещению максимума в длинноволновую область. Относительно высокая интенсивность флуоресценции наблюдается при использовании диоксана в качестве растворителя. Также было обнаружено, что соединение **2г** может выступать в качестве *turn-off* сенсора на ионы ртути(II).

Исследование проведено в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых МК-2166.2019.3 (соглашение № 075-15-2019-383).

OR-17

НАПРАВЛЕННАЯ МОДИФИКАЦИЯ 6-МЕТИЛ-2-ТИОКСО-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3-КАРБОНИТРИЛА

В. С. Дмитриев, А. И. Ершова

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова»,
428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр., 15.

E-mail: vitaliksk99@mail.ru

Донорно-акцепторные хромофоры (DAC) представляют собой структуры с электронодонорной и электроноакцепторной концевыми группами, сопряженными через одну или несколько кратных связей. Широчайшие возможности практического использования DAC в фотовольтаике, нелинейной оптике, оптоэлектронике, сенсорной технике, в качестве красителей подчеркивают актуальность исследований в данной области. Следовательно, синтез и исследование свойства новых DAC с практически важными свойствами является научной проблемой на сегодня.

Для получения ранее неизвестных DAC нами был осуществлен двухстадийный синтез. На первой стадии из трифторацетилацетона и цианотиоацетамида был получен 6-метил-2-тиоксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрил (**1**)¹.

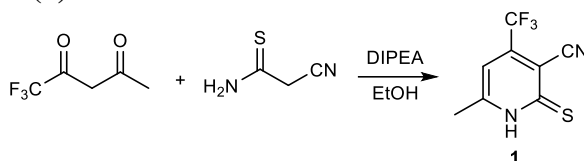


Схема 1 – Синтез 6-метил-2-тиоксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрила

Вторая стадия заключается в конденсации замещенных ароматических альдегидов (**2**) по метильной группе тиопиридона (**1**). Результатом вышеописанных превращений являются стильбены (**3**), функциональное разнообразие которых можно варьировать путем подбора необходимых альдегидов (**2**).

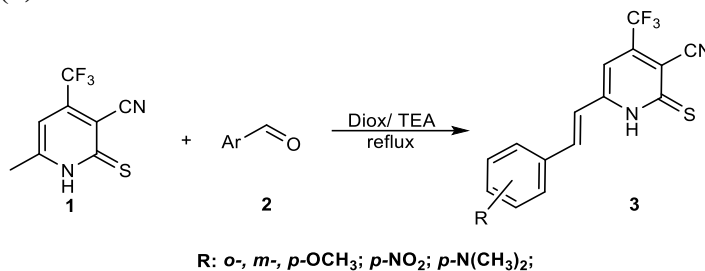


Схема 2 – Синтеза стирлпроизводных тиопиридина 3

В ходе данного исследования были уже успешно синтезированы производные (**3**), содержащие пара-, мета-, орто-метокси, пара-нитро, пара-диметиламино заместители в ароматическом кольце в стирильном фрагменте. Нами было выявлено, что данные соединения обладают флуоресценцией, которая смещается в зависимости от расположения и функционального обрамления молекулы.

Библиографический список.

1. Nikishin, K. G. Regioselective synthesis and properties of 3-cyano-6-methyl-4-trifluoromethylpyridine-2(1H)-thione. Molecular and crystal structure of 3-cyano-2-ethylthio-6-methyl-4-trifluoromethylpyridine / V. P. Kislyi, V. N. Nesterov, A. M. Shestopalov, Y. T. Struchkov & V. V. Semenov // Russian Chemical Bulletin, Vol. 47, No. 3, March, 1998 (1998). Russian Chemical.

OR-18

СИНТЕЗ ПОЛИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ(II) НА ОСНОВЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ЕНАМИНОКЕТОНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА

**Ю. О. Эдилова^{1,2}, Ю. С. Кудякова¹, Я. В. Бургарт^{1,2},
В. И. Салоутин^{1,2}, Д. Н. Бажин^{1,2}**

¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22;

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: edilova_yuliya@mail.ru

Функционализация СН-связи углеводородов в мягких условиях может быть осуществлена в присутствии катализаторов на основе переходных металлов. Зачастую данную роль выполняют координационные соединения, содержащие редкие и дорогостоящие металлы, такие как Pt, Pd и Ru [1]. Окислительно-восстановительные свойства и широкая распространенность Cu(II) позволяют рассматривать медные(II) комплексы в качестве перспективных катализаторов реакций СН-функционализации с заменой атома водорода на NH_2 -, OH -, $COOH$ -группы и т.д. [2]

Способность енаминокетонного фрагмента к координации с металлоионами была использована нами для получения ряда новых полидентатных лигандов **1–5** – трифторсодержащих енаминокетонов – конденсацией соответствующих алкоксиенонов с аминами (рис.1). Взаимодействием синтезированных N_2O -, NO_2 - и NO_3 -хелатирующих агентов с хлоридом/ацетатом меди(II) были получены комплексы различного состава: моно-, би-, тетраядерные и октаядерный, а их строение установлено с помощью РСА.

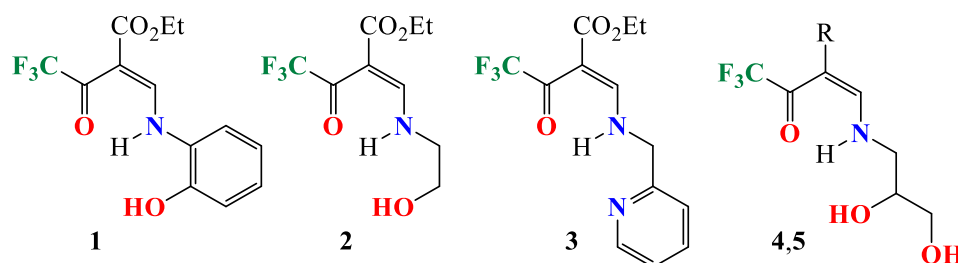


Рисунок 1 – Структуры полидентатных лигандов

Установление каталитической активности выделенных комплексов меди(II) проводилось на примере окисления циклогексана 40%-ной перекисью водорода в присутствии соляной кислоты. В данных условиях наблюдается образование циклогексанола и циклогексанона. Обнаружено, что варьирование соотношения реагентов определяет селективность и эффективность процесса окисления. Более подробные данные будут представлены в докладе.

Библиографический список

1. Shilov A. E. Activation of C–H bonds by metal complexes / A. E. Shilov, G. B. Shul'pin // Chem. Rev. – 1997. – Vol. 97, Iss. 8. – P. 2879–2932.
2. Kirillov A. M. Multicopper complexes and coordination polymers for mild oxidative functionalization of alkanes / A. M. Kirillov, M. V. Kirillova, A. J. L. Pombeiro // Coord. Chem. Rev. – 2012. – Vol. 256, Iss. 23–24. – P. 2741–2759.

Работа выполнена в рамках комплексной программы УрО РАН (гос. рег. АААА-А18-118020290162-2).

OR-19

СОЗДАНИЕ БИОАКТИВНЫХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ
4-АРИЛГИДРАЗОНОСОДЕРЖАЩИХ АЗОЛОВ

**Н. А. Елькина¹, А. Н. Перминова¹, Н. А. Агафонова¹, Е. В. Щегольков¹, Я. В. Бургарт¹,
Г. Ф. Махаева², Н. П. Болтнева², Е. В. Рудакова², О. П. Красных³, Н. П. Евстигнеева⁴,
Н. А. Герасимова⁴, В. И. Салоутин¹**

¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия,
г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22;

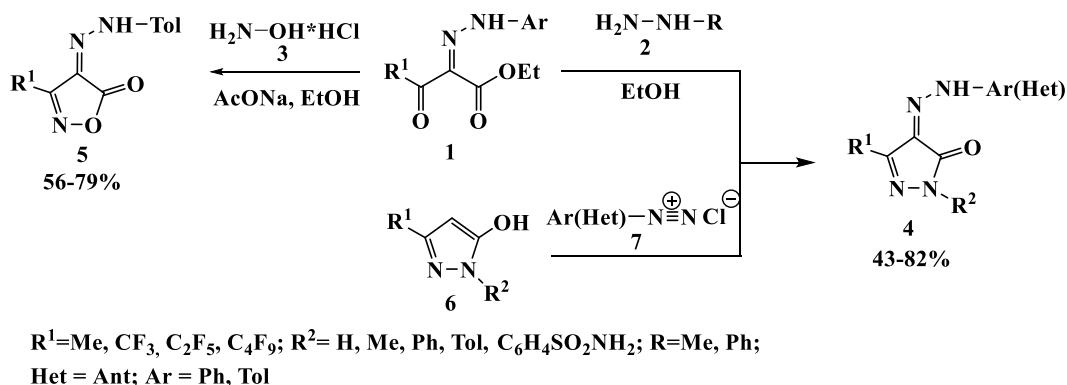
²Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Российская
Федерация, 142432 Московской обл., Черноголовка, Северный проезд, 1

³Пермский национальный исследовательский политехнический университет, пр. Комсомольский,
29, 614990 Пермь, Россия

⁴Уральский научно-исследовательский институт дерматологии, венерологии
и иммунопатологии, 620076, Россия, г. Екатеринбург, ул. Щербакова, 8

E-mail: natali741258@mail.ru

Азолы ряда пиразола и изоксазола относятся к привилегированным скаффолдам медицинской химии, в связи с чем синтез новых представителей этих классов гетероциклов является востребованным. Нами получены 4-(гет)арилгидразинилиденпиразолоны **4** и 4-толилгидразинилиденизоксазолы **5** путем циклизации этил-2-(гет)арилгидразино-3-полифторалкил-3-оксипропионатов **1** с замещенными гидразинами **2** и гидроксиламином **3**, соответственно. Для более эффективного синтеза 4-(гет)арилгидразинилиденпиразолонов **4** предложено использовать альтернативный подход, основанный на азосочетании 3-полифторалкилпиразол-3-онов **6** с хлоридами (гет)арилдiazония **7**. Следует отметить, что второй способ является более продуктивным, поскольку пиразолоны **4**, полученные данным методом, не требуют сложной очистки.



Полифторалкилсодержащие 4-арилгидразинилиден-3-пиразолоны **4**, в отличие от нефторированных аналогов, оказались способными ингибировать КЭ в концентрации 10^{-5} – 10^{-7} моль. Однако метилзамещенные пиразолоны **4** показали значительное антирадикальное действие в ABTS-тесте (ТЕАС 0.8–0.86). При этом для N-фенилзамещенных пиразолонов **4** с длинными фторированными заместителями обнаружена анальгетическая активность, превышающая препараты сравнения практически в два раза. Также можно отметить, что данные арилгидразинопиразолоны обладают низкой острой токсичностью, поскольку в дозе до 300 мг/кг выживаемость мышей составляет 100%. Полифторалкилсодержащие 4-толилгидразинилиденизоксазолы **5** проявили высокую антимикробную активность в отношении штаммов *T. rubrum*, *T. gypsum*, *T. tonsurans*, *M. canis* (МИК до 1,56 мг/мл).

OR-20

SCREENING OF POTENTIAL LIGANDS FOR THE MAIN PROTEASE OF THE SARS-COV-2 CORONAVIRUS BY USING MOLECULAR DOCKING

B. V. Shilov,¹ A. V. Ivanova,² K. D. Fedulova,³ N. V. Izmozherova³

¹*Pirogov Russian National Research Medical University (Pirogov Medical University), 1 Ostrovityanova St., Moscow, 117997, Russia*

²*LLC «Cloud DevOps Services», 28 Bolshoi Sampsonievsky Ave., building 2, letter D, room 43-N 46, 47, St. Petersburg, 194044, Russia*

³*Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education Ural State Medical University, 3 Repina St., Yekaterinburg, 620028, Russia*
E-mail: fedulova.k.d@gmail.com

Abstract. An RNA virus from the Coronaviridae family, a subgroup of Coronavirinae, was first identified in late 2019 as the cause of severe acute respiratory infection in China.¹ Despite the fact that clinical guidelines have been developed for the treatment of a new coronavirus infection, there are currently no specific medicine of preventing and treating a new coronavirus infection.²

Various viral proteins are considered among drug targets, including: RNA-dependent RNA polymerase, papain-like protease, main protease and viral surface proteins (S-protein and TMPRSS2).² The main protease is a promising drug target because it is required for protein processing and viral replication.² In this study, molecular docking of 56 ligands with clinically proven inhibitory action against heterogeneous group of enzymes was carried out in order to study the possibility of inhibiting the main protease SARS-CoV-2 (PDB ID: 6LU7, resolution 2.16 Å). SARS coronavirus 3CL protease (PDB ID: 2GX4, resolution 1.93 Å) was selected as a control macromolecule. Molecular docking and assessment of binding sites were performed using AutoDock Tools 1.5.6 software. The results are shown in Table 1.

Table 1. Molecular docking results with SARS-CoV-2 major protease

| Strong binding energy, small cluster sizes | | Weak binding energy, large cluster sizes | |
|--|---|--|---|
| Ligand's INN | Binding E, kkal/mol; number of conformations in the largest cluster | Ligand's INN | Е связывания, ккал/моль; number of conformations in the largest cluster |
| Caspofungin | -15,31; 2 | Isophlurophate | -4,09; 23 |
| Saquinavir | -14,14; 4 | Riamilovir | -6,02; 70 |
| Nelfinavir | -13,33; 5 | Captopril | -6,31; 15 |
| Indinavir | -12,76; 2 | Mefloquine | -6,90; 37 |
| Remikiren | -13,67; 2 | Ribavirin | -8,01; 12 |

Thus, the best potential medical drugs – coronavirus's protease inhibitors among compounds explored may be heterogenic group molecules (antiviral agents, indirect anticoagulants, as well as mammal enzymes blockers). In prospect, it is planned to elicit common characteristics of viral enzyme's best inhibitors.

References

1. A novel coronavirus from patients with pneumonia in China, 2019 / Zhu N., Zhang D., Wang W. [et al.] // The New England Journal of Medicine. – 2020. – Vol. 382. – P. 727-733
2. Pharmacological therapeutics targeting RNA-dependent RNA polymerase, proteinase and spike protein: from mechanistic studies to clinical trials for COVID-19 / Huang J., Song W., Huang H. [et al.] // Journal of clinical medicine. – 2020. Vol. 9.

OR-21

**BIOACTIVITY OF SYNTHETIC HUMIC-LIKE SUBSTANCES
ON EARLY STAGES PLANT GROWTH****P. S. Kryukova, I. S. Cherepanov**

Udmurt State University, 1 Universitetskaya St., Izhevsk, 426034, Russia

E-mail: 79501763810@yandex.ru

Abstract. Biostimulating properties of humic acids and humic-like substances are of significant interest in the field of plant biochemistry, while the nature of their actions at various levels of the substance organization is not sufficiently studied. The use of natural humates as growth regulators is associated with a number of limitations, in particular, their preservation of natural genesis, low solubility in water, a narrow range of active concentrations, insufficient biological activity [1], as well as the labour intensity of substances isolation from natural raw materials, which suggests the relevance of the development of synthetic growth regulating compositions, including based on products of sugar-amine reactions [2].

In present investigation the biologically active melanoidin products in *p*-aminobenzoic acid – monosaccharide systems have been synthesized and tested as growth regulating preparations. Their structural-group composition and hydrophobicity index have been also estimated and shown to be similar for natural humic substances [3]. In a series of laboratory experiments, it was found that aqueous solutions of synthesized products have a noticeable biostimulating effect on the cucumber (*Cucumis Sativus* L.) and wheat (*Triticum Aestivum* L.) seeds growth at low content of active substance, increasing with a solution concentration decrease. Structural changes in the root system of the test plant seedlings, occurred during their germination in the medium of synthesized substances solutions (0.01–0.002%), were investigated using IR-Fourier transform spectroscopy method [3]. To study the action nature of synthesized products on growth processes, samples (2 mg) of biotested seedlings samples after germination were dried, homogenized and ground to a uniform mass, tableted with KBr (1:300) and IR Fourier transform spectra were recorded in region of 4000–400 cm⁻¹.

Spectra of samples, treated in 0.004 and 0.002% solutions, show significant increase in band intensity at 1240 cm⁻¹ and especially in the 960–1200 cm⁻¹ region for both test plants compare to control samples, correlating with positive seeds germination. The increase in the intensity of IR bands is associated with the formation of appropriate substances, in particular, the biosynthesis processes of organophosphorus compounds and also with stimulation the carbohydrates accumulation. Samples, germinated in 0.01 and 0.008% solutions, show no appreciable changes neither in growth parameters, no in spectra profiles.

The investigated products are synthesized from available and environmentally safe biologically active substances, which, together with their growth-activating action and simple preparation, makes it promising to further study the activity mechanisms of these compounds on plant systems in order to create the production technology of effective preparations for plant industry on its basis.

References

1. Chemical modification of humic acids by the nature and synthetic plant growth regulators and its biological activity / A. Yu. Schvykin, K. B. Chichilava, O.I. Boikova [et al.] // Agrochemistry. – 2017. – Iss. 6. – P. 45–51.
2. Light M. Formation of seed germination promoter from carbohydrates and aminoacids / M. Light, B. Burger, J. van Staden // J. Agric. Food Chem. – 2005. – Vol. 53. – P. 5936–5942.
3. Cherepanov I.S. Using of spectroscopy in study of copper-induced changes in cucumber plants (*Cucumis Sativus* L.) / I.S. Cherepanov, P.S. Kryukova // Problemy Agrokhimii i Ekologii. – 2020. – Iss.2. – P. 48–51. (In Russ.)

OR-22

IMPLEMENTATION OF A HIGH-EFFICIENT ELEMENTARY HEATER IN THE CIRCUIT OF AN EXISTING EVAPORATOR WITH THE PURPOSE OF SAVING HEATING STEAM

**S. M. Kuvshinov^{1,2} V. M. Ronkin,¹ I. S. Kovalev,² B. A. Kalchenko,¹ A. G. Demkin,¹
A. P. Khomyakov²**

¹OOO “Khimtekhnologiya”, 620000, Russia, Yekaterinburg, 32/20 Griboyedova St.;

²Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
620002, Russia, Yekaterinburg, 19 Mira St.

E-mail: to-ks@ctec.su

Abstract. The paper gives a brief description of the method for producing alumina (Al_2O_3) by the Bayer method.¹

The design of a shell-and-tube and high-efficiency element heater is considered. The reasons for the formation of scale on the heat exchange surface are named.

The diagrams of the operating evaporator unit before and after the introduction of a highly efficient element heater are presented.

The results of pilot tests of the existing evaporator before and after the introduction of a highly efficient element heater are presented.

References

1. Voskoboynikov V.G., Kudrin V.A., Yakushev A.M. General metallurgy [Text]: textbook for universities / V. G. Voskoboynikov, V. A. Kudrin, A. M. Yakushev. – 6th ed., Revised and enlarged. – M. : ICC “Akademkniga”, 2005 – 768 p: 253 ill. ISBN 5-94628-062-7.
2. Pavlov K. F., Romankov P. G., Noskov A. A. Examples and tasks for the course of processes and apparatuses of chemical technology. Textbook for universities / Ed. Corresponding member USSR Academy of Sciences P. G. Romankov. – 10th ed., Rev. And add. – L. : Chemistry, 1987. – 576 p.
3. Liner A. I., Eremin N. I., Liner Yu. A., Pevzner I. Z. : Alumina production. – M., “Metallurgy”, 1978. – 344 p.
4. Demkin A. G., Ronkin V. M., Shalamov M. A. Comparative analysis of the results of numerical modeling of flows in the pipe space of steam heaters of aluminate solution of various designs: Report on the results of modeling / V.M. Ronkin, A.G. Demkin. – Yekaterinburg, 2018. – 10 p.
5. Ronkin V. M., Kalchenko B. A., Kuvshinov S. M. Commissioning and pilot testing of the solution heater and steam cooler as part of the evaporator battery No. 1 of the alumina production of JSC RUSAL Krasnoturinsk (BAZ): Annotation report / V. M. Ronkin, B. A. Kalchenko. – Yekaterinburg, 2019. – 21 p.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-53-55002)

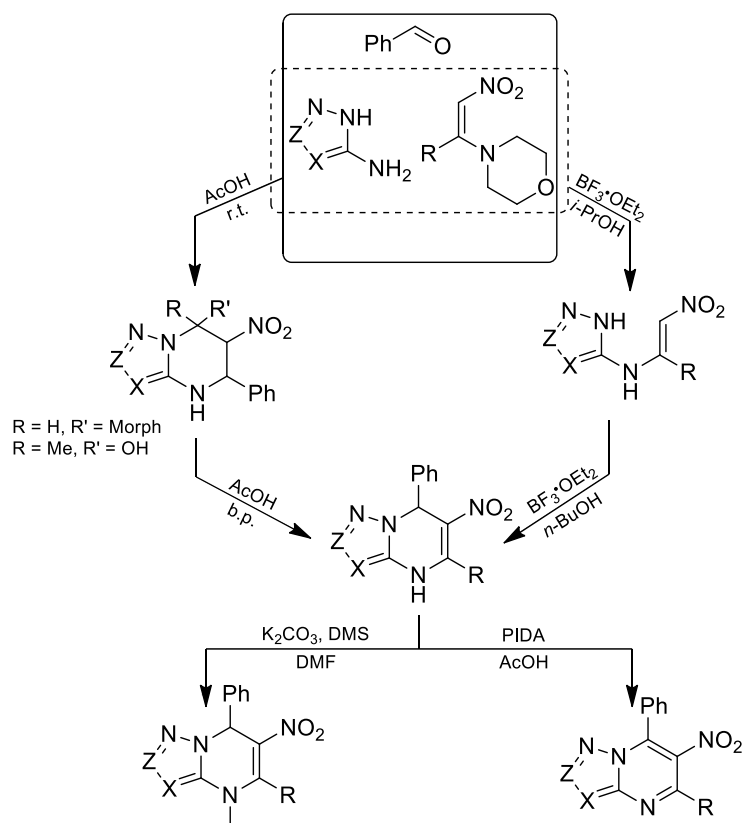
OR-23

4,7-ДИГИДРО-6-НИТРОАЗОЛО[1,5-А]ПИРИМИДИНЫ: ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ И НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**Д. Н. Ляпустин, Е. Н. Уломский, В. Л. Русинов**

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: lyapustin.danil@yandex.ru

На сегодняшний день азотсодержащие гетероциклические соединения заслуженно заостряют на себе внимание многих химиков вследствие их фотофизических, биологических и физико-химических свойств. Нитросодержащие азолопиримидины зарекомендовали себя как противовирусные и противосептические средства. Тем не менее методы их синтеза ограничены, а синтетические возможности этих методов исчерпываются. В данной работе мы хотим продемонстрировать новый подход к синтезу нитросодержащих азоло[1,5-а]пиримидинов путем проведения мультикомпонентных реакций. При использовании одинаковых исходных компонентов реакционный путь изменяется в зависимости от типа катализатора.



Полученные таким образом 4,7-дигидроазоло[1,5-а]пиримидины могут быть окислены либо проалкилированы, что может привести к более применимым производным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00814.

OR-24

**СИНТЕЗ НОВЫХ 6-ПИРИДИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
2-(ДИЦИАНОМЕТИЛИДЕН)-1,2-ДИГИДРОПИРИДИН-3-КАРБОНИТРИЛА****Н. С. Майоров, М. Ю. Иевлев**

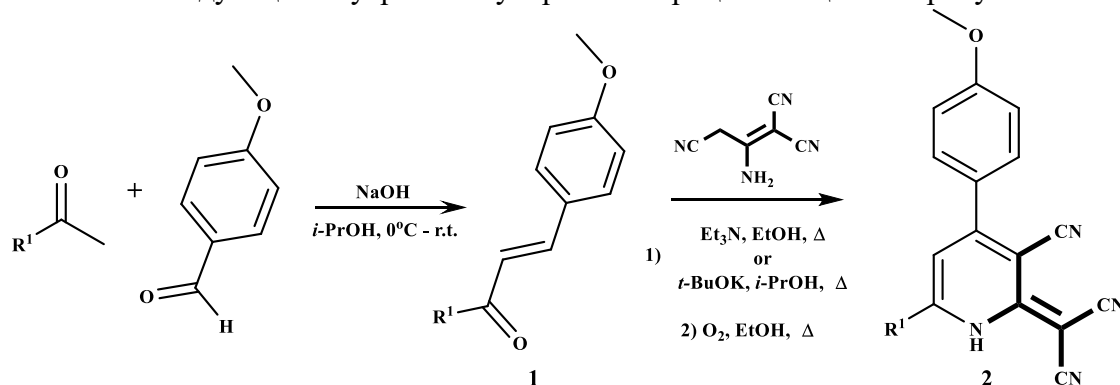
ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова», 428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр., 15.

E-mail: mayorov.n.s@gmail.com

В последнее время синтез и характеристика гетероциклических производных, содержащих в структуре цианозамещенное бипиридиновое ядро, приобрели важное значение. Это связано с тем, что данные соединения обладают широкой областью применения в различных отраслях современной научной деятельности [1].

Установлено, что введение цианогруппы в гетероциклический каркас приводит к изменению физико-химических свойств данных структур и обуславливает расширение возможной области практического применения таких соединений. Например, известно, что производные пиридина, содержащие бутadiен-1,1,3-трикарбонитрильный фрагмент, являются интенсивно окрашенными веществами с выраженным сольватохромизмом и твердофазной фотолюминесценцией [2].

Нами предложен метод получения ранее неизвестных 6-пиридилзамещенных производных пиридина **2**, заключающийся в нуклеофильном присоединении димера малонитрила к азахалконам **1** с последующей внутримолекулярной гетероциклизацией в присутствии основания.



R¹: Pyridin-2-yl (a), Pyridin-3-yl (b), Pyridin-4-yl (c)

Структуры полученных 6-пиридилзамещенных производных 2-(дицианометилиден)-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрила **2** были достоверно подтверждены с помощью современных спектральных методов, таких как ИК- и ЯМР-спектроскопия. Соединения **2** представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества, они растворяются во многих органических растворителях и флуоресцируют в желто-оранжевой области спектра. Химическое строение наиболее интересного представителя данного ряда, а именно производного 2,2-бипиридина **2a**, а также его фотолюминесцентные свойства делают его перспективным кандидатом для исследования хемосенсорных свойств по отношению к различным практически значимым ионам, а простота и эффективность разработанного подхода демонстрирует его высокий синтетический потенциал.

Библиографический список

1. Smith A. P. 1.1-Bipyridine Ligands / A. P. Smith and C. L. Fraser // Comprehensive Coordination Chemistry II. – 2003. – Vol. 1. – P. 1–23
2. Chunikhin S. S. Novel chromophores of cyanopyridine series with strong solvatochromism and near-infrared solid-state fluorescence. / S. S. Chunikhin, O. V. Ershov, M. Yu. Ievlev, M. Yu. Belikov, V. A. Tafeenko // Dyes and Pigments. – 2018. – Vol. 156. – P. 357–368

OR-25

REARRANGEMENT OF FURYL-TETHERED OXIMES: SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED PYRROLES

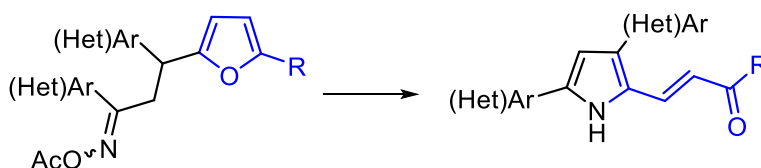
A. S. Makarov, A. A. Fadeev, Y.A. Vasev, M.G. Uchuskin

Perm State University, 15 Bukireva St., Perm, 614990, Russia.

E-mail: antony.s.makarov@psu.ru

Abstract. Polyarylated pyrroles have been extensively utilized as building-blocks in material science.¹ High demand for functionalized pyrrole substrates motivated us to develop a general synthetic protocol toward such valuable compounds based on furan dearomatization approach.²

We report here a novel dearomatizative rearrangement of furyl-tethered oxime esters that provides 2,4-di(het)arylpyrroles possessing highly reactive acylvinyl fragment.



Scheme 1. Synthesis of functionalized pyrroles

Scope and limitations of the described protocol as well as further synthetic applications of the obtained products will be discussed.

References

1. Loudet A. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties / A. Loudet, K. Burgess // Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 107, Iss. 11. – P. 4891–4932.
2. Trushkov I. V. Furan's gambit: Electrophile-attack-triggered sacrifice of furan rings for the intramolecular construction of azaheterocycles / I. V. Trushkov, M. G. Uchuskin, A. V. Butin // European Journal of Organic Chemistry. – 2015. – P. 2999–3016.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project # 20-33-70079.

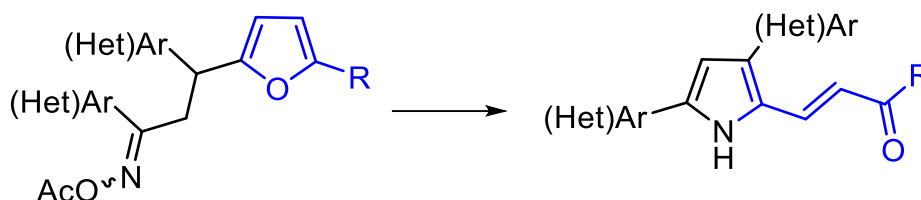
OR-26

**ACID-CATALYZED REARRANGEMENT OF FURYL-TETHERED OXIMES:
SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED PYRROLES****A. S. Makarov, A. A. Fadeev, M.G. Uchuskin***Perm State University / Bukireva, 15, Perm, 614990, Russia.*

E-mail: antony.s.makarov@psu.ru

Polyarylated pyrroles have extensively utilized as building-blocks in material science¹. High demand for functionalized pyrrole substrates motivated us to develop a general synthetic protocol toward such valuable compounds based on furan dearomatization approach².

We report here a novel dearomatizative rearrangement of furyl-tethered oxime esters under acidic conditions that provides 2,4-di(het)arylpyrroles possessing highly reactive acylvinyl fragment.

**Scheme 1.** Synthesis of functionalized pyrroles

Scope and limitations of the described protocol as well as further synthetic applications of the obtained products will be discussed.

References

1. Loudet A. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties / A. Loudet, K. Burgess // Chemical Reviews. – 2007. – Vol. 107, Iss. 11. – P. 4891 – 4932.
2. Trushkov I. V. Furan's gambit: Electrophile-attack-triggered sacrifice of furan rings for the intramolecular construction of azaheterocycles / I. V. Trushkov, M. G. Uchuskin, A. V. Butin // European Journal of Organic Chemistry. – 2015. – P. 2999 – 3016.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project # 01-01-00001.

OR-27

**СТРАТЕГИЯ СИНТЕЗА КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТИАЗОЛОВ
В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ БИИНГИБИТОРОВ TUBULIN/TDP-1**

**А. Р. Мавляндиев^{1,2}, А. В. Ядыков³, В. З. Ширинян³, А. В. Колотаев², В. Н. Осипов^{2,4},
К. Р. Матевосян¹, Д. С. Хачатрян²**

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Миусская площадь, 9, Москва, 125047, Россия

²НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА, Богородский вал, 3, Москва, 107076, Россия

³ИОХ РАН им. Н. Д. Зелинского, Ленинский проспект, 47, Москва, 119334, Россия

⁴«НМИЦ онкологии им. Н. Н. Блохина» Министерства здравоохранения
России, Каширское шоссе, 23, Москва, 115478, Россия

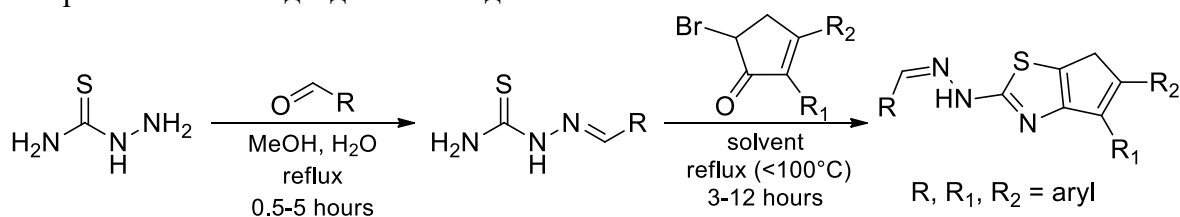
E-mail: arturmikma@gmail.com

В последнее время интенсивно развивается методология создания таргетных, мишень-ориентированных препаратов. Поскольку раковые заболевания являются комплексными, удар по одной мишени может быть недостаточным для гибели раковых клеток¹. Многоцелевые препараты обладают потенциалом усиления терапевтического эффекта за счет действия на несколько мишеней, а также преодоления множественной лекарственной устойчивости, возникающей в результате мутаций².

Тубулин (Tubulin) – белок, из которого построены микротрубочки – внутриклеточные структуры. Являясь частью состава цитоскелета и цитоплазмы клеток, микротрубочки функционируют во многих важных клеточных процессах, включая митоз. В связи с этим тубулин считается весьма привлекательной мишенью для противоопухолевой терапии³.

Tdp1 – фермент репарации ДНК тирозил-ДНК-фосфодиэстераз 1, который катализирует гидролиз фосфодиэфирных связей. Предполагается, что tdp1 способствует лекарственной устойчивости некоторых видов рака, поэтому является важной мишенью ингибирования для повышения эффективности химиотерапии рака⁴.

Нами была синтезирована библиотека потенциальных биингибиторов tubulin/tdp-1. Все соединения содержат участок связывания с колхициновым сайтом тубулина – 4,5-диарил производное циклопентдиентиазола, и тиазольный участок – ингибитор tdp1⁴. Разработана простая, элегантная и эффективная методика, обеспечивающая высокую чистоту и удовлетворительные выходы данных соединений.



Полученные соединения переданы на биологические испытания.

Библиографический список

1. Costantino L. Challenges in the design of multitarget drugs against multifactorial pathologies: a new life for medicinal chemistry? / L. Costantino, D. Barlocco // *Future Medicinal Chemistry*. – 2013. – Vol. 5. – №. 1. – P. 5–7.
2. Csermely P. The efficiency of multi-target drugs: the network approach might help drug design / P. Csermely, V. Agoston, S. Pongor // *Trends in pharmacological sciences*. – 2005. – Vol. 26, Iss. 4. – P. 178–182.
3. Kuppens I. E. L. M. Current state of the art of new tubulin inhibitors in the clinic / I. E. L. M. Kuppens // *Current clinical pharmacology*. – 2006. – Vol. 1, Iss. 1. – P. 57–70.
4. New Hydrazinotiazole Derivatives of Usnic Acid as Potent Tdp1 Inhibitors / A. S. Filimonov, A. A. Chepanova, O. A. Luzina [et al.] // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24, Iss. 20. – P. 3711.

OR-28

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СУЛЬФИНАТОВ С СЕЛЕНИТОМ**П. А. Молодцов, Д. А. Львова, И. А. Деревеньков, С. В. Макаров**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия,
г. Иваново, Шереметевский просп., 7.*

E-mail: tyrtire1995@gmail.com

Селен является незаменимым микроэлементом для человека. Недостаток селена в продуктах питания можно компенсировать с помощью препаратов, в которых селен, как правило, содержится в форме неорганических солей – селенитов и селенатов и реже – селенометионина. Установлено, что основным маршрутом восстановления селенита *in vivo* является его реакция с биологическими тиолами, однако механизм редокс-превращений SeO_3^{2-} при его взаимодействии с серосодержащими восстановителями изучен недостаточно.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование взаимодействия селенита натрия с сульфинатами – гидроксиметансульфинатом натрия (ГМС, $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$) и диоксидом тиомочевина (аминоиминометансульфиновой, формамидинсульфиновой кислотой, ДОТМ, $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$) в водных растворах различной кислотности. Восстановительная активность указанных сульфинатов обусловлена образованием при их разложении в кислых и нейтральных (в случае ГМС) и щелочных (в случае ДОТМ) водных растворах активного восстановительного агента – сульфоксилата SO_2H^- . Кинетическое исследование проведено с использованием спектрофотометрического метода.

Установлено, что восстановление селенита гидроксиметансульфинатом протекает с заметными скоростями только в кислых, нейтральных и слабощелочных средах, а восстановление диоксидом тиомочевина – только при $\text{pH} > 9$. Этот факт свидетельствует об участии в реакции с селенитом продукта распада ГМС и ДОТМ – сульфоксилата.

Показано, что состав продуктов реакции зависит от соотношения концентраций исходных веществ. При избытке селенита наблюдается образование селена, причем в спектре продукта реакции при увеличении времени выдержки наблюдается bathochromный сдвиг, связанный с увеличением размеров частиц селена. При избытке ГМС или ДОТМ селен, по-видимому, взаимодействует с сульфоксилатом с образованием селеносульфита SeSO_2^{2-} , который в аэробных условиях окисляется до селеносульфата SeSO_3^{2-} .

Определены кинетические и активационные параметры отдельных стадий процессов взаимодействия гидроксиметансульфината натрия и диоксида тиомочевина с селенитом.

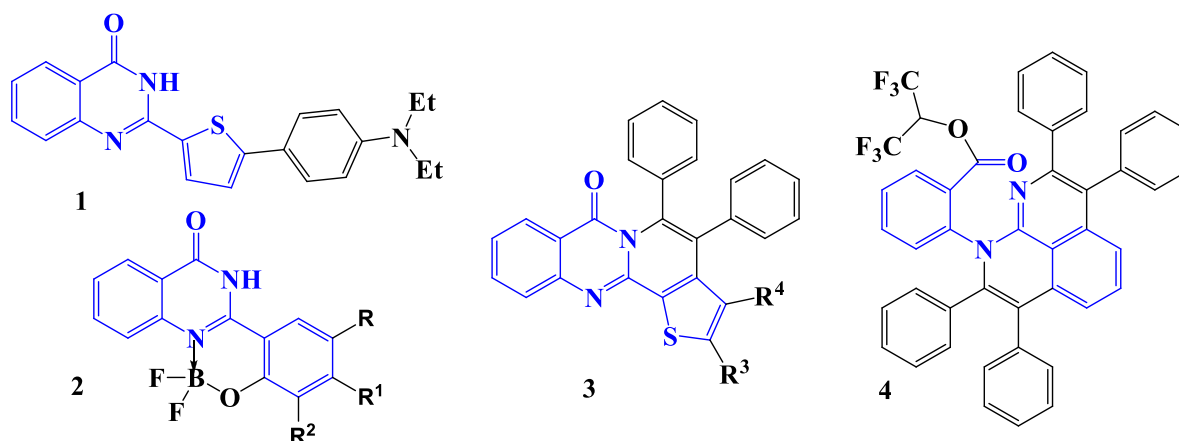
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90005.

OR-29

QUINAZOLINONE DERIVATIVES:
SYNTHESIS AND LUMINESCENCE PROPERTIES**T. N. Moshkina,^{1*} E. V. Nosova,^{1,2} G. N. Lipunova,² V. N. Charushin^{1,2}**¹*Chemical Technology Institute, UrFU, 620002 Ekaterinburg, 19 Mira St;*²*Institute of Organic Synthesis, 620219 Ekaterinburg, 22 S. Kovalevskoy St.*

*E-mail: tan.moshckina@yandex.ru

Abstract. Benzazines are widely studied heterocyclic compounds¹ its framework possesses strong electron withdrawing ability and can be used as acceptor fragment to form push-pull molecules with ITC character. Quinazolin-4(3*H*)-one **1** represent promising fluorescence molecule with quantum yield 71% in toluene.² 2-(2-Hydroxyphenyl)quinazolin-4(3*H*)-ones can serve as N,O-chelating ligand favorable for construction BF₂ complexes **2**.³ The introduction of methoxy group at *para*-position of phenol ring leads to increase in quantum yield compared to unsubstituted counterpart (from 24 to 70%).



R = H, *t*-Bu, Cl, Br, OMe, -NPh₂C₆H₄; R¹ = H, NEt₂; R² = H, *t*-Bu, Br, OEt;
R³ = H, Br, C₆H₁₃; R³-R⁴ = benzo.

Additionally, 2-aryl(heteryl)quinazolinones are starting materials for the synthesis of the rigid polycyclic systems and have potential application as organic optical materials.^{4,5} Compounds **3** and **4** have been synthesized by Rh(III)-catalyzed C-H/C-N annulation of quinazolinone and diphenylacetylene. Photophysical properties studies of considered polycyclic compounds **3,4** are in progress.

References

1. Functionalized benzazines as luminescent materials and components for optoelectronics / E. V. Nosova, S. Achelle, G. N. Lipunova [et al.] // Russ. Chem. Rev. – 2019. – Vol. 88. – P. 1128–1178.
2. Synthesis and photophysical studies of novel 2-[5-(4-diethylaminophenyl)thiophen-2-yl]quinazoline derivatives / E. V. Nosova, T. N. Moshkina, G. N. Lipunova [et al.] // Mendeleev Commun. – 2018. – Vol. 28, Iss. 1. – P. 14–16.
3. Synthesis, structure and photoluminescent properties of BF₂ and BPh₂ complexes with N,O-benzazine ligands / E. V. Nosova, T. N. Moshkina, G. N. Lipunova [et al.] // J. Fluor. Chem. – 2015. – Vol. – 175. – P. 145–151.
4. Direct diversification of unmasked quinazolin-4(3*H*)-ones through orthogonal reactivity modulation / J. B. Lee, M. E. Kang, J. Kim [et al.] // Chem Commun. – 2017. – Vol. 53. – P.10394–10397.
5. Cu-Catalyzed Direct Diversification of 2-(2-Bromophenyl)quinazolin-4(3*H*)-ones through Orthogonal Reactivity Modulation / S. Chatterjee, R. Srinath, S. Bera [et al.] // Org. Lett. – 2019. – Vol. 21. – P. 9028–9032.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-33-90014)

OR-30

INVESTIGATION OF THE HYDRODYNAMICS OF MIXING TWO TECHNOLOGICAL MEDIA WITH A SMALL-SIZED AGITATOR**A. P. Khomyakov, S. V. Mordanov, D. R. Naskina, I. S. Kovalev, T. V. Khomyakova**

*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia.
E-mail: dilay1909@mail.ru*

Abstract. The existing precipitation plant uses a cascade of three reactors connected in series, each with a mixing device and a heat exchanger. Numerical simulation of mixing fluid dynamics was carried out using the ANSYS Fluent CFD code with a standard k-epsilon turbulence model and a mixture model. The study considered a two-phase model with technological media of different densities.

For numerical calculations of hydrodynamics in the apparatus, the Manninen¹ multiphase model and the standard k-epsilon turbulence model² were used under the condition of the reactor operating in a periodic mode.

Investigations of the distribution of media and flow rates were carried out for a reactor with a volume of 16 m³, the overall dimensions of which are: diameter 2400 mm, height of the cylindrical part 3500 mm. This reactor is equipped with a mixing device and a heat exchanger. The calculations were carried out without taking into account the operation of the heat exchange equipment but taking into account the influence of the heat exchanger design on the mixing process. The research was carried out for a stirrer with stirring speed (n) 420, 720 and 1020 rpm. The operating mode of the device is adopted periodic.

The maximum velocity value is observed near the mixer blades for all mixer operating regimes. The low velocity values prevail in the device volume.

References

1. Manninen M. On the Mixture Model for Multiphase Flow / M. Manninen, V. Taivassalo. – Espoo : Technical Research Center of Finland, VTT Publications, 1996. – 67 p.
2. M. I. Avramenko O k-ε modeli turbulentnosti (Preprint Snezhinsk: Izdatelstvo RFYC– VNIITF, 2005, No. 224), pp. 1–21.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-53-55002)

OR-31

INVESTIGATION OF THE HYDRODYNAMICS OF MIXING TWO TECHNOLOGICAL MEDIA USING A SIX-BLADE AGITATOR

A. P. Khomyakov, S. V. Mordanov, D. R. Naskina, I.S. Kovalev, T. V. Khomyakova

*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
19 Mira St., Yekaterinburg, 620002, Russia.
E-mail: dilay1909@mail.ru*

Abstract. The precipitation of ammonium polyuranate is carried out in a cascade of reactors equipped with a agitator and a heat exchanger. In the course of this study, the existing mixing device was replaced by a six-blade 3D model of which is shown in Figure 1. Data were obtained on the distribution of two technological media and flow rates in the volume of the apparatus at different operating modes of the mixing device.

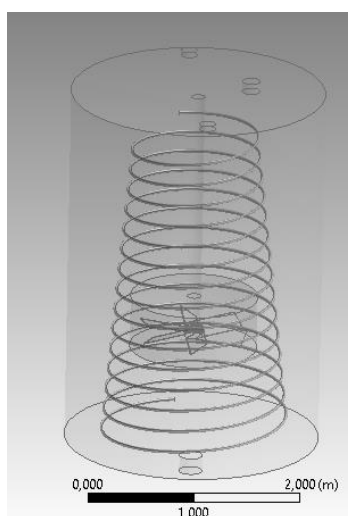


Figure 1. Model of the device with a six-blade mixing device

For numerical calculations of hydrodynamics in the apparatus, the Manninen¹ multiphase model and the standard k-epsilon turbulence model² were used under the condition of the reactor operating in a periodic mode.

Data on the minimum residence time of the media in the apparatus, excluding the time required for the chemical reaction, are presented in Table 1.

Table 1. Minimum residence time of media in the apparatus under various modes

| Mixing device rotation frequency, rpm | Minimum residence time, min |
|---------------------------------------|-----------------------------|
| 180 | 45 |
| 240 | 35 |
| 420 | 40 |
| 600 | 30 |
| 720 | 20 |
| 1020 | 20 |

References

1. Manninen M. On the Mixture Model for Multiphase Flow / M. Manninen, V. Taivassalo. – Espoo : Technical Research Center of Finland, VTT Publications, 1996. – 67 p.
2. Avramenko M. I. O k-ε modeli turbulentnosti (Preprint Snezhinsk: Izdatelstvo RFYC– VNIITF, 2005, No. 224), pp. 1–21.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-53-55002)

OR-32

TOXICITY ASSESSMENT of L-ASCORBATE 1 - (2-HYDROXYETHYL) - 4,6-DIMETHYL-1,2-DIHYDROPYRIMIDINE-2-ONE on DAPHNIA CULTURE**N. G. Nazarov**

*Kazan Federal University
18 Kremlevskaya St., Kazan, 420111, Russia
E-mail: nail-naz@yandex.ru*

Abstract. Pyrimidine derivatives make up one of the most extensive groups of substances involved in medicine, agriculture, etc. L-ascorbate 1-(2-hydroxyethyl)-4,6-dimethyl-1,2-dihydropyrimidine-2-one is a conjugate of xymedone and ascorbic acid, has an actoprotective and anti-catabolic effect.¹

The aim of this work is to evaluate the toxicity of a new analog of the drug xymedon-L-ascorbate 1-(2-hydroxyethyl)-4,6-dimethyl-1,2-dihydropyrimidine-2-one, on a laboratory culture of *Daphnia magna* S.

The acute toxic effect of the compound solutions was determined by the mortality of *Daphnia* during the exposure period of 96 hours. The criterion of acute toxicity was the death of 50 % or more *Daphnia* in the test water, provided that the death rate in the control experiment did not exceed 10 %. The toxicity of each dilution was determined in 5 parallel series. Series with cultivation water were used as a control.

The chronic toxic effect of solutions of the studied compound on *Daphnia* was determined by mortality and changes in their fertility for a period of up to 21 days. The criterion of chronic toxicity was the death of 20 % or more and a significant deviation in fertility from the number of surviving test organisms compared to the control group. The toxicity of each dilution was determined in 5 parallel series.

During the study of acute toxicity of xymedon conjugate and ascorbic acid, a lethal concentration of LC50 = 272 mg/l was determined. It is shown that the studied compound belongs to the category of "practically non-toxic" substances (toxicity class V) according to the degree of exposure to *Daphnia magna*.

The studied compound at a concentration of 1/5 of LC50 under conditions of a single seed has an increase in the mortality of *Daphnia* in the first two generations. In the following generations, the survival rate is restored to the control level. Survival at concentrations of 1/10, 1/30, and 1/60 of LC50 remained at the control level. Under conditions of constant priming, the concentration of 1/5 of the LC50 increases the mortality of *Daphnia*. There is no chronic embryotoxic effect of the studied compound in these concentrations.

With a single seed at a concentration of 1/10 of LC50, inhibition of *Daphnia* fecundity was observed for the F1 generation. But in subsequent generations, the fertility rate was restored to the control level. With constant priming of all generations at a concentration of 1/10 of LC50, *Daphnia* fecundity was inhibited in all generations. With a single seed, the maximum concentration that does not affect fertility and survival is 35.5 mg / l. With constant priming, the maximum concentration that does not affect survival was 35.5 mg / l, and 11.8 mg/l for fecundity.

References

1. A. B. Vyshtakalyuk Pyrimidine derivatives as hepatoprotective agents / A. B. Vyshtakalyuk, N. G. Nazarov, V. V. Zobov, V. E. Semenov, I. V. Galyametdinova, G. V. Tcherepnev, V. S. Reznic // International Journal of Risk and Safety in Medicine. – 2015. – P. 78–79.

This work was supported by the research grant of Kazan Federal University.

OR-33

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ГИБРИДЫ ФОТОХРОМНЫХ ИНДОЛИНОВЫХ СПИРОПИРАНОВ И АЛЬФА-ЛИПОВОЙ КИСЛОТЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ФОТОФАРМАКОЛОГИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ

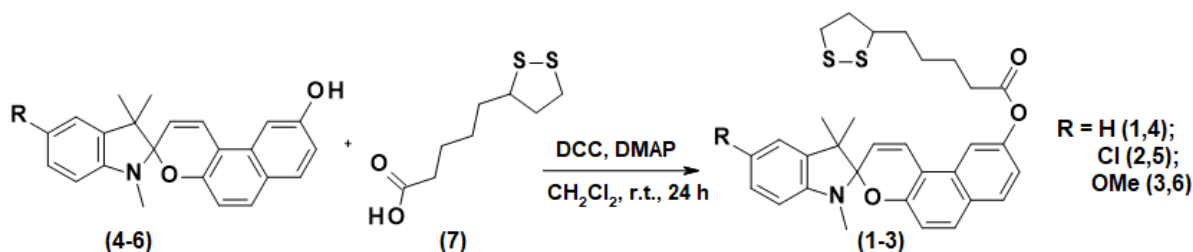
И. В. Ожогин¹, П. В. Золотухин², А.С. Козленко¹, А. Д. Пугачев¹, В. К. Чмыхало², В. В. Быкусов¹, Б. С. Лукьянов¹

¹Южный федеральный университет, НИИ физической и органической химии, 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

²Южный федеральный университет, Академия биологии и биотехнологии им. Д. И. Иванковского, 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/1
E-mail: iozhogin@sfned.ru

Фотофармакология представляет собой быстро развивающееся направление биомедицины, подразумевающее возможность контролировать биологическую активность препарата под воздействием света [1,2]. Этот контроль осуществляется за счет введения в структуру биологически активных веществ фрагментов органических фотохромов, которые под действием активирующего излучения изменяют свои физико-химические характеристики и, как следствие, сильно влияют на фармакологический эффект соединения. Использование данной концепции должно привести к повышению избирательности действия лекарственного препарата, что позволит снизить или полностью предотвратить его потенциально серьезные побочные эффекты.

Данное исследование посвящено синтезу и исследованию производных спиропиранов индолинового ряда и альфа-липоевой кислоты. Целевые соединения (1-3) были получены по реакции этерификации промежуточных гидроксизамещенных спироиндолинонафтопиранов (4-6) и липоевой кислоты (7) в присутствии дициклогексилкарбодиимида.



Строение полученных соединений было подтверждено данными ЯМР ¹H и ¹³C, а также ИК- и масс-спектроскопии. Фотохимические исследования показали наличие фотохромных свойств в ацетонитрильных растворах у соединений (3) и (6), оснащенных метоксильной группой в гетареновой части молекулы.

Была протестирована кратковременная цитотоксичность трех новых гибридных спиропиранов вместе с их исходными веществами в гибридах на человеческих раковых клетках HeLa. Результаты исследования показали, что, хотя три исходных спиропирана и отличались по цитотоксичности в исходном виде, их гибриды с альфа-липоевой кислотой оказались неожиданно и одинаково безопасными – даже при высокой концентрации в 2 мМ, что подчеркивает перспективность проявляющихся эффектов конъюгации спиропиранов с биологически активными веществами (на модели липоевой кислоты) и обосновывает необходимость их дальнейших исследований для целей фотофармакологии и прочих биомедицинских приложений.

Библиографический список

1. Hüll K. In Vivo Photopharmacology / K. Hüll, J. Morstein, D. Trauner // Chemical Reviews. – 2018. – Vol. 21, Iss. 118. – P. 10710–10747.
2. Emerging Targets in Photopharmacology / M. M. Lerch, M. J. Hansen, G. M. van Dam [et al.] // Angewandte Chemie, International Edition. – 2016. – Vol. 55. – P. 10978–10999.

OR-34

АКТИВАЦИЯ ДИОКСИДА ТИОМОЧЕВИНЫ ТИОЛАМИ

Е. А. Покровская, С. В. Макаров

*Ивановский государственный химико-технологический университет
153000, Россия, г. Иваново, Шереметевский проспект, 7.
E-mail: lispokr@yandex.ru*

Диоксид тиомочевина (ДОТМ) $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ широко применяется в качестве восстановителя во многих областях химии и химической технологии. Его сильные восстановительные свойства обусловлены образованием сульфоксилата SO_2H^- в щелочных водных растворах. В кислой и нейтральной средах восстановительная активность ДОТМ существенно ниже [1]. Расширение интервала pH, в котором ДОТМ является эффективным восстановителем, имеет важное прикладное значение.

В настоящей работе с использованием спектрофотометрического и потенциометрического методов изучено взаимодействие диоксида тиомочевина с тиолами и влияние тиолов на восстановительную активность ДОТМ в водных растворах на примере его реакции с красителем Orange II.

Установлено, что в присутствии цистеина, ацетилцистеина, цистеамина, глутатиона и сульфида натрия скорость реакции ДОТМ с красителем в слабокислых и нейтральных средах существенно увеличивается. При проведении реакции в щелочных средах добавки тиолов практически не влияют на скорость восстановления красителя, поскольку реакция разложения ДОТМ с образованием сульфоксилата протекает быстрее, чем взаимодействие диоксида тиомочевина с тиолами. Впервые показано, что взаимодействие тиолов с $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$ в слабокислых и нейтральных средах сопровождается восстановлением последнего и окислением тиолов до дисульфидов. Определены кинетические и активационные параметры процесса взаимодействия ДОТМ с тиолами и реакции диоксида тиомочевина с красителем Orange II в отсутствие и в присутствии добавок различных тиолов.

Библиографический список

1. S. V. Makarov, A. K. Horvath, R. Silaghi-Dumitrescu, Q. Gao. Sodium Dithionite, Rongalite and Thiourea Oxides: Chemistry and Application, World Scientific, London-Singapore, 2016. 219 pp.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-33-90019.

OR-35

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКСИТА

М. С. Прокопенко¹, Д. А. Калганов², Е. А. Белая¹

¹Челябинский государственный университет,
454001 Россия, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

²Национальный исследовательский институт ИТМО,
197101 Россия г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, 49
E-mail:masha_gryaznova@mail.ru

Ферриты – обширный класс соединений оксида железа с оксидами других металлов, имеющих различную кристаллическую решетку. В данный момент ученые проявляют большой интерес к ферритам со структурой перовскита, ярким представителем которых является феррит висмута.

Соединения на основе феррита висмута широко известны благодаря наличию у них электрического и магнитного упорядочивания. Наночастицы феррита висмута могут быть использованы для создания контрастирующих препаратов для магнитно-резонансной и компьютерной томографии, а также в качестве основы таргетных препаратов в лучевой терапии и магнитной гипертермии.

В данной работе исследованы условия получения феррита висмута со структурой перовскита с помощью ионообменного синтеза. В качестве исходных реагентов использовали хлорид железа и оксид висмута, которые переводили в жидкую фазу и добавляли к ионообменному материалу, полученного из сульфированного полистирола.

Полученные образы высушивали на воздухе в течение 24 часов, а затем прокаливали при температуре 300, 500 и 650 °С. Низкотемпературная обработка соединений при 550 К не привела к изменению фазового состава образцов, что было определено с помощью рентгенодифракционного анализа, но сопровождалась полным удалением остатков органического материала (рис. 1а). Повышение температуры до 750 К способствовало образованию в синтезируемых порошках кристаллических фаз, что видно из появления выраженных дифракционных максимумов (рис. 1б). Этот набор максимумов соответствует тетрагонально искаженным перовскитным фазам. Дальнейшее повышение температуры (в интервале 750–950 К) привело к процессу перекристаллизации ромбоэдрически искаженного BiFeO_3 и образованию дополнительных небольших пиков, соответствующих фазам $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (рис. 1в). При конечной температуре термообработки около 950 К был получен однородный черный порошок мелкой фракции.

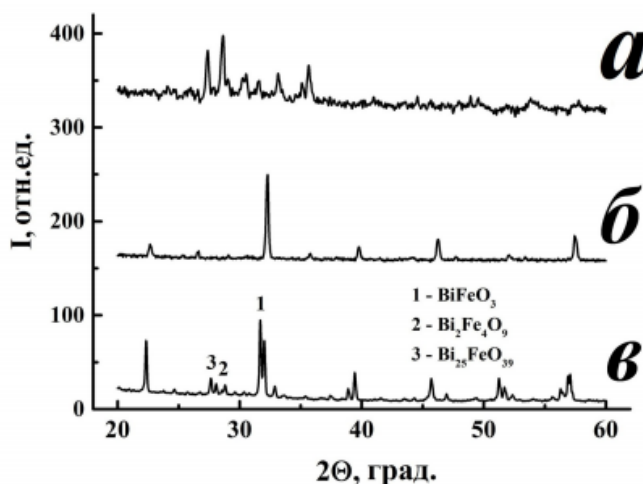


Рисунок 1 – Рентгеноструктурный анализ полученных образцов.

OR-36

ВОЛЬТАМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК PbS, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**И. О. Селянин^{1,2}, Н. С. Кожевникова^{1,2}, Л. Н. Маскаева¹**¹*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;*²*Институт химии твердого тела УрО РАН, 620049, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.*

E-mail: theselyanin@yandex.ru

Тонкие плёнки на основе сульфида свинца широко применяются в различных датчиках и детекторах, работающих в инфракрасной области. Полупроводниковая природа узкозонного PbS с шириной запрещенной зоны 0,4 эВ также позволяет использовать его в качестве фотоактивного слоя солнечных элементов.

Пленки PbS получены методом химического осаждения из водных растворов. В качестве сульфидизирующего агента в работе использовали диамид тиоугольной кислоты $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. Химическое осаждение сульфида свинца проводилось в системе $\text{Pb}(\text{OAc})_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{NaOH} - (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ при pH 12.0 при постоянной температуре.

Съемка вольтамперных характеристик пленок PbS осуществлялась при помощи источника-измерителя Keithley 2450 в диапазоне напряжений от -1 до 1 В с шагом 10 мВ двухзондовым методом. На графике наблюдается линейная зависимость величины напряжения от силы тока. Можно отметить, что при большей температуре синтеза пленки сульфида свинца угол наклона прямой уменьшается, а сопротивление при этом увеличивается. Проводимость пленки PbS, осажденной при 62°C, составила 19,47 1/Ωсм, при 72°C – 222,69 1/Ωсм.

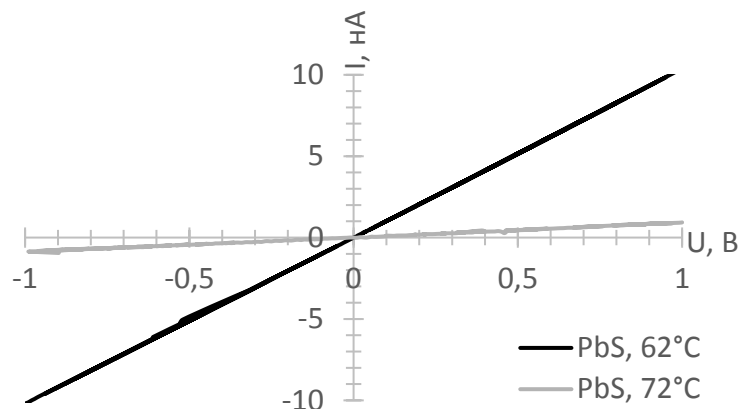


Рисунок 1 – Вольтамперные характеристики тонких пленок PbS, полученных при температурах 62 и 72°C

Библиографический список

1. Hybrid solar cells using PbS nanoparticles / S. Gunes, K. P. Fritz, H. Neugebauer, [et al.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2007. – Vol. 91. – P. 420–423.
2. Characterization of PbS nanoparticles synthesized by chemical bath deposition / D. Kumar, G. Agarwal, B. Tripathi, [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 484. – P. 463–466.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (программа 211, проект № 02.A03.21.0006), РФФИ (проект № 20-48-660041p_a) и госзадания ИХТТ УрО РАН.

OR-37

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРИФТОРМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА, СОДЕРЖАЩИХ ТРИЦИАНОБУТАДИЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

С. П. Сорокин, О. В. Ершов

ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова»,
428015, Россия, г. Чебоксары, Московский пр. 15.

E-mail: ssp_9999@mail.ru

Пиридиновая система является одним из самых распространенных структурных элементов биологически активных соединений, а введение атомов фтора в биологически активную молекулу положительно сказывается на ее фармакологических свойствах, например, мембранной проницаемости и устойчивости к окислению в ходе метаболизма¹. В литературе имеются сведения об оригинальных хромофорах, основной скелет которых представляет собой пиридиновую систему, содержащую трицианобутадиеновый фрагмент². Таким образом, актуальность синтеза полифторметилпроизводных 3-цианопиридин-2(1*H*)-илиденмалононитрилов обуславливается их потенциальными фармакологическими и практически значимыми оптическими свойствами.

В настоящей работе на примере синтеза позиционных изомеров **1** и **2** показан простой и эффективный способ создания трифторметилированных пиридиновых систем посредством реакций циклизации соответствующих фторированных 1,3-диэлектрофилов **a** и **b** с димером малононитрила, внедряющего бутадиен-1,1,3-трикарбонитрильный фрагмент в целевую молекулу (схема 1).

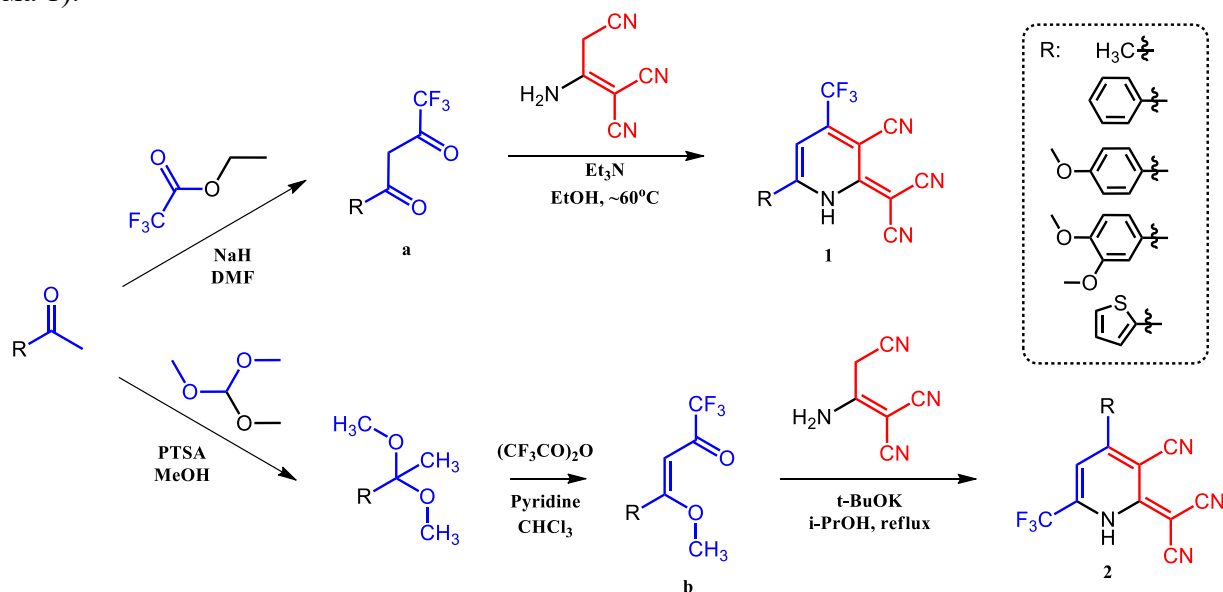


Схема 1 – Пути синтеза изомерных 3-цианопиридин-2(1*H*)-илиденмалононитрилов

В рамках данной работы нами также был изучен сольватохромизм и флуоресцентные свойства полученных соединений.

Библиографический список

1. Muller, K. Fluorine in pharmaceuticals: looking beyond intuition / Faeh, C., Diederich, F. // Science. – 2007. – Vol. 317. – Is. 5846. – P. 1881–1886.
2. Chunikhin S. S. Novel chromophores of cyanopyridine series with strong solvatochromism and near-infrared solid-state fluorescence / Ershov O.V., Ievlev M.Y., Belikov M.Y., Tafeenko V.A. // Dyes and Pigments. – 2018. – Vol. 156. – P. 357–368.

OR-38

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АМИНОПРОИЗВОДНЫХ
ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА

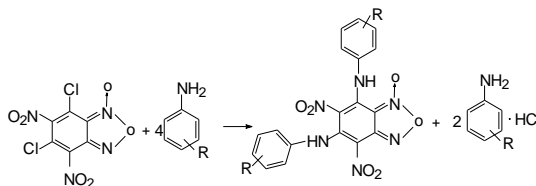
Л. В. Спатлова, З. Н. Бикмухаметова, А. Р. Хасанова

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 15*

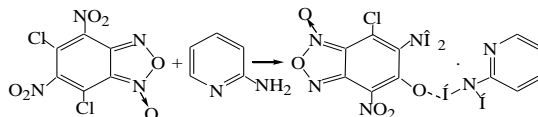
E-mail: lidanet@inbox.ru

В литературе известно, что соединения фуруксанового ряда проявляют биологическую активность разного типа. Кроме того, производные фуруксанового ряда являются донорами оксида азота и в связи с этим вызывают значительный интерес фармакологов, биохимиков и химиков. В сравнении со многими другими донорами оксида азота они представляют особый интерес в связи с тем, что медленно трансформируются и длительно действуют без развития нитратной толерантности [1].

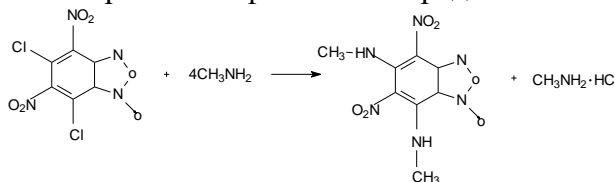
Особый интерес для синтеза новых биологически активных соединений может представить активный субстрат – 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуруксан, который был получен авторами. Высокая реакционная способность данного соединения в реакции нуклеофильного замещения позволяет надеяться на успешный синтез целого ряда новых биологически активных 5,7-бифункциональных производных 4,6-динитробензофуруксана. Для поиска новых биологически активных веществ нами были исследованы реакции конденсации 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуруксана с различными ароматическими аминами по схеме:



С целью расширения поиска биологически активных соединений нами были исследованы реакции конденсации 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуруксана с различными гетероциклическими аминами по схеме:



и исследованы реакции конденсации 5,7-дихлоро-4,6-динитробензофуруксана с различными аминами и аминспиртами алифатического ряда по схеме:



Полученные соединения были изучены на биологическую активность разного вида. Новые соединения в ряду 5,7-дизамещенные 4,6-динитробензофуруксан проявляют акарицидную, бактериостатическую, фунгицидную, антигельминтную активность, кроме того, проявляют лярвицидное и инсектицидное действие.

Таким образом, исследования по биологическим свойствам производных бензофуруксанов показали достаточно высокую активность широкого спектра действия, низкую токсичность (4 класс токсичности) и перспективность разработки на их основе лекарственных препаратов для ветеринарии.

Библиографический список

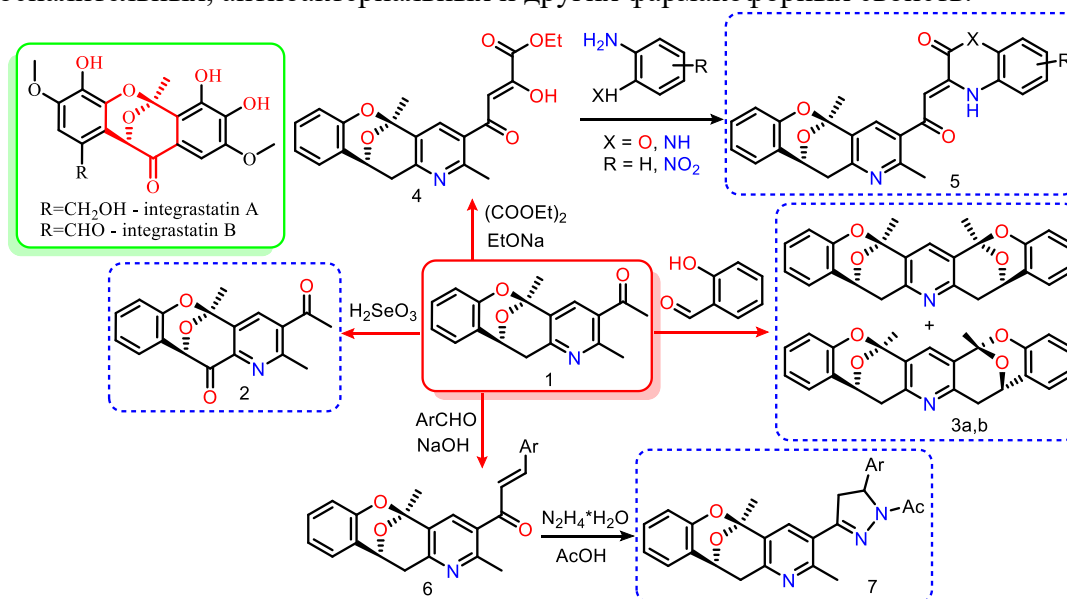
1. Хмельницкий Л. И. Химия фуруксанов: Реакции и применение. – Москва: Наука, 1996. – 345 с.

OR-39

**ХИМИЧЕСКИЕ МОДИФИКАЦИИ ПРОИЗВОДНОГО
5*H*-5,11-ЭПОКСИБЕНЗО[7,8]ОКСОЦИНО[4,3-*b*]ПИРИДИНА****А. Л. Сталинская, Н. В. Мартыненко, Е. В. Васильева, И. В. Кулаков***Тюменский государственный университет, 625003, Россия,**г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а.*

E-mail: a.l.stalinskaya@utmn.ru

Ранее нами было показано, что в результате альдольной конденсации 3,5-диацетил-2,6-диметилпиридина с салициловым альдегидом в кислой среде образуется продукт внутримолекулярной циклизации – производное 5*H*-5,11-эпоксibenzo[7,8]оксоцино[4,3-*b*]пиридина **1**¹, которое является очень близким структурным пиридиновым аналогом природных интегратистин А и В, являющихся ингибиторами интегразы ВИЧ-1 (схема 1). Наличие свободной ацетильной группы в соединении **1** позволило нам осуществить синтез новых производных – эфир α,γ-дикетокислоты **4** и азахалконы **6**, продукты их циклизации с бинуклеофилами – 3,4-дигидрохиноксалин-2(1*H*)-оны и 3,4-дигидро-2*H*-бензо[*b*][1,4]оксазин-2-оны **5**, 4,5-дигидро-1*H*-пиразолы **7**, которые привлекают внимание ввиду ценных анальгетических, противовоспалительных, антибактериальных и других фармакофорных свойств.

**Схема 1** – Химические модификации 5*H*-5,11-эпоксibenzo[7,8]оксоцино[4,3-*b*]пиридина **1**

Также при взаимодействии оксоцино[4,3-*b*]пиридина **1** с салициловым альдегидом установлено образование двух диастереомерных бис(5*H*-5,11-эпоксibenzo[7,8]оксоцино[4,3-*b*]пиридинов) **3a,b**. Для более точного дизайна тетрациклического ядра интегратистина было проведено окисление метиленовой группы оксоцинового кольца соединения **1** селенистой кислотой.

Библиографический список

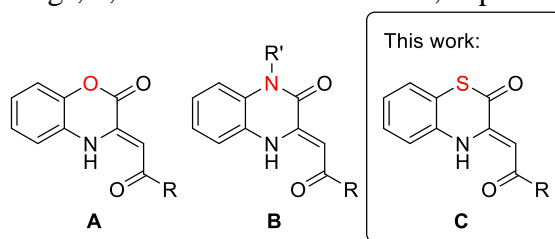
1. Олещук А. Л. Синтез новых производных 5*H*-5,11-эпоксibenzo[7,8]оксоцино[4,3-*b*]пиридина / А. Л. Олещук, В. А. Ковеза, С. Ю. Чикун, И. В. Кулаков // Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов (MOSM2019): 3-я Международная научно-практическая конференция: материалы и доклады (Екатеринбург, 13–16 ноября 2019 г.). – Екатеринбург: ИП Шестакова Е. В., 2019. – ISBN 978-5-6044427-0-8. – УД-20.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00376 А.

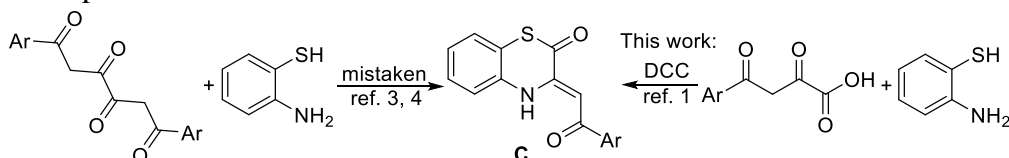
OR-40

SYNTHESIS OF ENAMINONES BEARING
1,4-BENZOTHAZINE-2-ONE COREE. E. Stepanova, A. N. Maslivets*Perm State University, ul. Bukireva 15, Perm, 614990, Russia.**E-mail: caterina.stepanova@psu.ru*

Abstract. Enaminones bearing a 1,4-benzoxazine-2-one **A** or quinoxaline-2(1*H*)-one **B** core are an intensively investigated class of heterocyclic compounds. Interest in them is due to the simplicity of their synthesis and purification, the availability of starting materials and the possibility of their synthesis under mild green conditions. Because of their availability in gram-scale quantities, these compounds were thoroughly investigated for the possibility of practical use. They also proved themselves to be versatile and available building blocks for the synthesis of various heterocyclic systems. That's why investigations on properties of their 1-thia analogs, 1,4-benzothiazin-2-ones **C**, is promising [1].



Today few approaches to compounds **C** are known. Our recent research [2] revealed that reaction of tetracarbonyl compounds with *o*-aminothiophenol [3, 4] is a mistaken approach to target compounds **C**. Considering these, it can be concluded that there are no convenient synthetic approaches with a wide substrate scope to compounds **C**.



We developed a convenient synthetic approach to 1,4-benzothiazin-2-ones **C** based on the reaction of aroylpyruvic acids and *o*-aminothiophenols in the presence of carbodiimides [1].

References

1. Stepanova E. E. Synthesis of 1,4-benzothiazinones from acylpyruvic acids or furan-2,3-diones and *o*-aminothiophenol / E. E. Stepanova, M. V. Dmitriev, A. N. Maslivets // Beilstein Journal of Organic Chemistry. – 2020. – Vol. 16. – in print.
2. Structure of Reaction Products of 1,3,4,6-Tetracarbonyl Compounds with *o*-Aminothiophenol. Synthesis of 3-aryl-1-(1,3-benzothiazol-2-yl)-3-hydroxyprop-2-en-1-ones / E. E. Stepanova, M. O. Krasokha, A. R. Galeev [et al.] // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2018. – Vol. 54, Iss. 11. – P. 1735–1738.
3. Kozminykh V. O. Synthesis of Regioisomeric 3-Phenacylidene-2,3-dihydro-4*H*-benzothiazin-2-one and 2-Phenacylidene-2,3-dihydro-4*H*-benzothiazin-3-one / V. O. Kozminykh, N. M. Igidov, E. N. Kozminykh // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2002. – Vol. 38, Iss. 3. – P. 365–367.
4. Kozminykh V. O. Tetracarbonyl Systems: VII. Reactions of 1,3,4,6-Tetracarbonyl Compounds with *o*-Aminothiophenol in the Synthesis of Regioisomeric 3(2)-Aroylmethylene-1,4-benzothiazin-2(3)ones / V. O. Kozminykh, N. M. Igidov, E. N. Kozminykh // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2003. – Vol. 39, Iss. 6. – P. 863–868.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (FSNF-2020-0008), Russian Foundation for Basic Research (project no. 17-43-590035) and the Government of Perm Krai.

OR-41

**COMPOSITES BASED ON BIODEGRADABLE POLYMERS
FOR TISSUE ENGINEERING****A. A. Sukhanova^{1,2} A. E. Murzova²**¹*Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, 31 Krasnoyarsky Rabochy Ave,
Krasnoyarsk 660037, Russia*²*Siberian Federal University, 79 Svobodnyi Ave, Krasnoyarsk 660041, Russia
E-mail: shumilova.ann@mail.ru*

Abstract. Tissue engineering (TE) is becoming one of the most promising methods for the reconstruction of tissue defects. TE proposes new treatment approaches that are alternative to existing treatments. However, for the development and improvement of methods TE is necessary to master new materials, high specificity and functionality. In this regard, the preparation and study of composites, in particular those possessing the properties of biocompatibility and biodegradation, is especially promising. Bacterial cellulose (BC), chitosan, and polyhydroxyalkanoates (PHA) are often used for biomedical technologies, including tissue engineering. BC has high biocompatibility and doesn't cause allergic reactions *in vivo*; BC has a unique structure, including porosity and high moisture absorption [1]. Chitosan is a linear polysaccharide obtained by partial deacetylation of chitin and has high hydrophilicity and antimicrobial activity [2]. Bacterial polyhydroxyalkanoates (PHA) – polyesters of hydroxycarboxylic acids synthesized by microorganisms, due to a variety of their composition, have different physicochemical and physicomachanical properties and have been actively studied recently [3]. However, despite the advantages of each of the biopolymers, their mixing, in particular, hydrophobic PHA and hydrophilic chitosan, leads to the production of composites with new properties characterizing their behavior as intermediate between hydrophilic and lipophilic polymers. On the example of composite films and nonwoven fibers, it has been proven that the inclusion of chitosan in a polymer matrix reduces the crystallinity of poly-3-hydroxybutyrate (P3HB) in films and nonwoven fibers to 47 and 62%, respectively. The inclusion of chitosan promotes a change in the surface morphology and a decrease in the diameter of ultra-thin fibers from 800 nm to 460 nm. At the same time, P3HB has reinforcing properties and improves the physical and mechanical characteristics of chitosan. The introduction of bacterial cellulose into a polymer matrix made of PHA, in particular a copolymer of 3-hydroxybutyric and 4-hydroxybutyric acid (P3HB/4HB) makes it possible to obtain hybrid wound dressings. The wound dressings support the growth and adhesion of fibroblasts and help restore model third-degree skin burns in laboratory animals.

References

1. Chang W.S. Physical properties of bacterial cellulose composites for wound dressings/ W.S. Chang, H.H. Chen // Food Hydrocolloids. – 2016 – Vol. 53 – P. 75–83.
2. Xing L. Chitosan-Based Biomaterials for Tissue Repair and Regeneration/ L. Xing, L. Ma, Z.W. Mao, C.Y. Gao : ed. by R. Jayakumar, M. Prabakaran, R. A. A. Muzzarelli – Berlin: Springer, 2011, – P. 81–127.
3. Zhang J. Polyhydroxyalkanoates (PHA) for therapeutic applications/ J. Zhang, E. I. Shishatskaya, T. G. Volova, L. F. da Silva, G. Q. Chen // Materials Science and Engineering C. – 2018 – Vol. 86 – P.144–150.

This work was supported by the project “Development of the methods for modifying polymer matrices containing particulate and fibrous fillers of various origins for creating smart multifunctional materials” (subject number FEFE-2020-0015).

OR-42

5-HT_{2A}-АНТАГОНИСТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛО[1,2-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛОВ

К. Т. Султанова^{1,2}, Д. С. Яковлев^{1,2}, П. М. Васильев¹, А. А. Спасов^{1,2}, А. С. Морковник³

¹Волгоградский государственный медицинский университет, кафедра фармакологии и биоинформатики, 400131, Россия, г. Волгоград, площадь Павших Борцов, 1;

²Волгоградский медицинский научный центр, лаборатория экспериментальной фармакологии, 400131, Россия, г. Волгоград, площадь Павших Борцов, 1;

³Научно-исследовательский институт физической и органической химии (НИИ ФОХ) Южного федерального университета, лаборатория органического синтеза 344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2

E-mail: sultanova.pharma@gmail.com

Серотониновые рецепторы 2A подтипа участвуют как в реализации многих физиологических функций, таких как боль, сон, память и реакции эмоционально-волевой сферы, так и в механизме формирования ряда патологических состояний – мигрени, гипертензии, депрессии, обсессивно-компульсивных расстройств, ожирения. Именно поэтому является актуальным скрининг соединений на наличие антисеротониновых свойств¹.

В ходе исследования был осуществлен консенсусный прогноз с использованием методов сравнения с эталоном. Среди выделенных соединений был проведен скрининг потенциальных 5-HT_{2A}-антагонистов на трансфицированных клетках с использованием метода TR-FRET и набора TangoTM HTR2A-bla U2OS DA среди **замещенных пирроло[1,2-*a*]бензимидазолов**, синтезированных в НИИ ФОХ ЮФУ (г. Ростов-на-Дону).

Было показано, что выбранные соединения проявляют 5-HT_{2A}-антагонистическую активность различной степени выраженности. Так, соединение под лабораторным шифром РУ-752 (рис. 1) в концентрации 0,1 мкМ проявляет серотонин-блокирующую активность, сопоставимую с препаратом ципрогептадином.

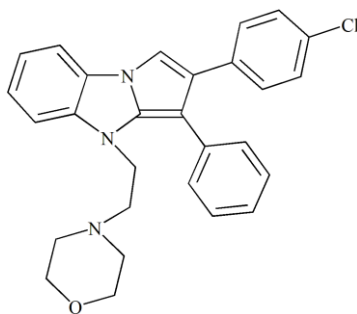


Рисунок 1 – Структура соединения РУ-752

Соединения под лабораторными шифрами РУ-793, РУ -1174, РУ -659, РУ -795, РУ -1211 в исследуемой концентрации не показали наличие значимого 5-HT_{2A}-антагонистического действия *in vitro* на модели TangoTM HTR2A-bla U2OS DA.

Таким образом, соединение под лабораторным шифром РУ-752 в концентрации 0,1 мкМ оказывает умеренное 5-HT_{2A}-блокирующее действие, сопоставимое с препаратом сравнения ципрогептадином.

Библиографический список

1. Yakovlev D.S. Blockade of 5-HT_{2A} receptors as a strategy for the development of new antimigraine drugs / D. S. Yakovlev, A. A. Spasov, I. Agatsarskaya, K. T. Sultanova, V. Kornilov, A. S. Morkovnik, O. Zhukovskaya, V. A. Anisimova // MedChem Russia 2019. 4th Russian Conference on Medicinal Chemistry with international participants. – Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2019. – С. 134.

OR-43

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ АМИНОКИСЛОТ НА ОСНОВЕ НИДО-КАРБОРАНА

А. А. Телегина^{1,2}, Д. А. Груздев^{1,2}, Г. Л. Левит², В. П. Краснов^{1,2}

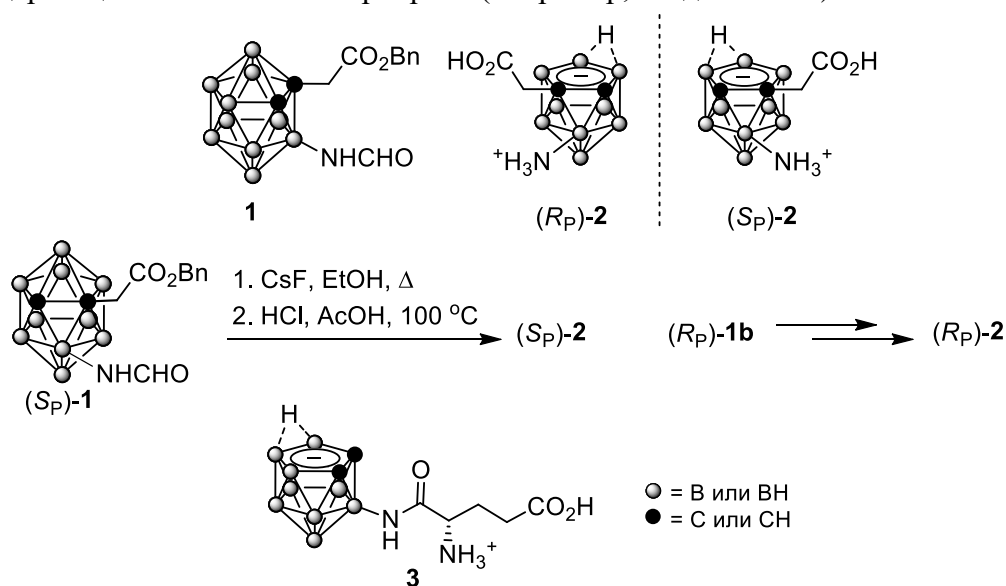
¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22.

E-mail: angelina.teleginaa@gmail.com

Полиэдрические дикарба-клозо-додекабораны и нидо-ундекабораны (карбораны) являются основой для создания агентов для бор-нейтронозахватной терапии (БНЗТ) опухолей. Наибольший интерес представляют карборансодержащие аналоги биомолекул: углеводов, порфиринов, антител, пептидов, аминокислот и других, которые способны избирательно накапливаться в опухолевых клетках [1].

Ранее нами был получен ряд энантиочистых производных клозо-карборана, например защищенной аминокислоты **1** [2]. В настоящей работе нами впервые предложен метод получения индивидуальных (*R*_P)- и (*S*_P)-энантиомеров планарно-хиральной нидо-карборансодержащей аминокислоты **2**. Обработка (*S*_P)- или (*R*_P)-энантиомеров аминокислоты **1** фторидом цезия в этаноле и последующий кислотный гидролиз приводили к соединениям (*S*_P)-**2** и (*R*_P)-**2** соответственно. Найдены условия анализа энантиомерного состава соединения **2**. Кроме того, нами изучены возможности получения новых водорастворимых производных (*S*)-глутаминовой кислоты, содержащих остаток нидо-карборана (например, соединение **3**).



Полученные соединения представляют интерес в качестве потенциальных агентов для БНЗТ, а также хиральных строительных блоков для получения карборансодержащих аналогов биомолекул и хиральных лигандов.

Библиографический список

1. Boron-Based Compounds: Potential and Emerging Applications in Medicine, First Edition / ed. by E. Hey-Hawkins, C. Viñas Teixidor –Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2018. – 496 p.
2. Gruzdev D. A. Preparation of enantiomerically pure derivatives of (3-amino-1,2-dicarba-closo-dodecaboran-1-yl)acetic acid / D. A. Gruzdev, V. O. Ustinova, E. N. Chulakov [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2018. – Vol. 876 (1). – P. 50–56.

Работа выполнена в рамках тем государственного задания АААА-А19-119012490007-8 и АААА-А19-119011790130-3.

REDUCING OF INDUSTRIAL ATMOSPHERIC EMISSIONS USING ELECTROCYCLONE

A. Titov¹, J. Shrimpton², I. Kovalev¹, Cheng Shao³, Zhuohan Li³

¹*Ural Federal University, 19 Mira St, Ekaterinburg, 620002, Russia;*

²*University of Southampton, University Road, Southampton, SO17 1BJ, UK;*

³*Dalian University of Technology, No. 2 Linggong Road, Ganjingzi District, Dalian City, Liaoning Province, 116024, P. R. C. E-mail: a.g.titov@urfu.ru*

Abstract. The Urals is an industrially developed region of the Russian Federation. More than 1,500 enterprises representing the mining, metallurgical, energy and other industries are found in the Urals. This neighbourhood cannot but affect the environment [1]. The Urals is one of Russia's leading regions in terms of environmental pollution (including air emissions) [2]. Electrocyclone is a combined dust collector that combines the centrifugal and electrostatic effects for aerosol cleaning [3]. The diagram of it is shown in Figure 1. An electrocyclone consists of a body 1, snails with an inlet 2, the central tube 3, a corona system 4, an exhaust pipe 5 and a hopper 6.

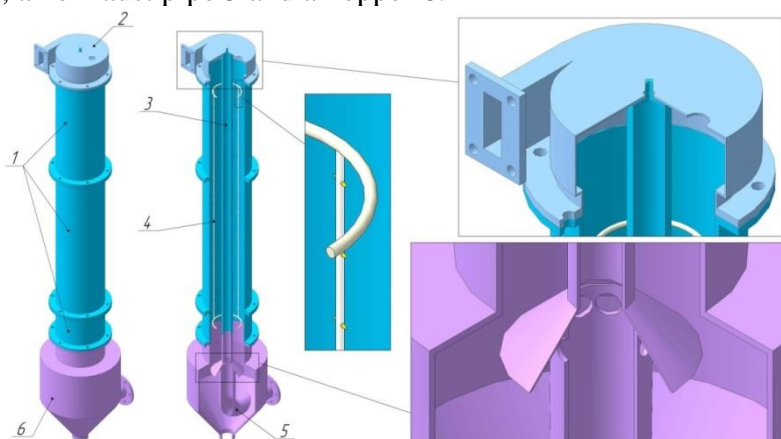


Figure 1. Electrocyclone (model ECV)

Studies have been held to capture the dispersed industrial materials. It is shown that an electrocyclone can be used like existing gas treatment units. For example, in catching sodium percarbonate, the efficiency reached 97.5–99.9%. The iron-vanadium concentrate collection efficiency was up to 98–99.9%. The ash of TPP can be caught with an efficiency up to 99.9%. The optimum operating flow rate of aerosol at the inlet to electrocyclone lies in the range 15–17 m/s. In capturing the fumes of the copper-smelting furnaces some satisfactory data were received (the efficiency does not exceed 50–60%). This can be explained by the high dispersion and adhesion. The factors have led to the termination of electrical purification. In general, the electrocyclone can reduce aerosol emissions from industrial plants into the atmosphere by a few digits to several tens of times. In each case, before choosing an electrocyclone as a gas treatment unit, individual characteristics of the material should be evaluated.

References

1. F. Bréchnignac Equidosimetry: Ecological Standardization and Equidosimetry for Radioecology and Environmental Ecology / F. Bréchnignac, G. Desmet. – Springer Science & Business Media, 2005. – 436 p.
2. I. Linkov Air Pollution in the Ural Mountains: Environmental, Health and Policy Aspects / I. Linkov, R. Wilson. – Springer Science & Business Media, 2012. – 455 p.
3. 3D Modeling of Electrocyclones with Various Flow Swirling Devices / A. G. Titov, J. Shrimpton // Chemical and Petroleum Engineering. – 2020. – Vol. 55. – P. 876–883.

Acknowledgement: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-53-55002).

OR-45

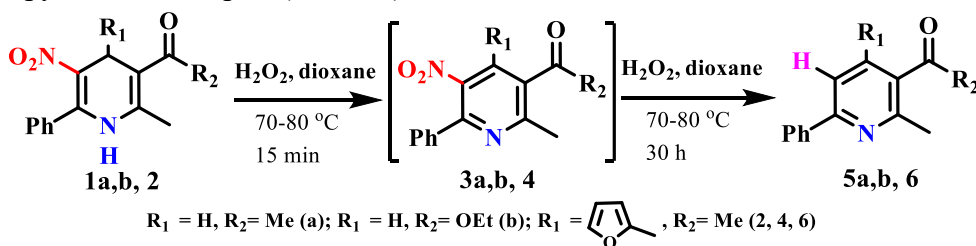
**РЕАКЦИЯ ИПСО-ЗАМЕЩЕНИЯ
5-НИТРОПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА НА ВОДОРОД****Д. М. Тургуналиева, И. В. Паламарчук, И. В. Кулаков***Тюменский государственный университет, 625003, Россия, Тюмень, ул. Перекопская, 15а.*

E-mail: d.m.turgunaliyeva@utmn.ru

С целью химической интенсификации методов зеленой химии применительно к получению различных труднодоступных несимметричных пиридинов нами, на примере синтеза 5-нитропиридинов, проводилась окислительная ароматизация соответствующих 3-ацетил-5-нитро-1,4-дигидропиридинов, которые синтезировались по оригинальной мультикомпонентной циклизации¹. Так, при проведении окислительной ароматизации с применением перекиси водорода в качестве окислителя, на примере 3-ацетил-5-нитро-2-метил-6-фенил-1,4-дигидропиридина (**1а**), нами было обнаружено, что в пробе реакционной смеси, оставленной при кипячении водно-диоксанового раствора в течение 10 часов, анализируемой методом хромато-масс-спектрометрии, помимо основного продукта окисления – 3-ацетил-5-нитропиридина **2а** был идентифицирован ранее неизвестный побочный продукт реакции (около 2%) со значением молекулярного иона m/z $[M]^+ = 211$. Предварительный масс-спектрометрический анализ (далее подтвержденный и методами 1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии) показал, что структура побочного продукта соответствует 3-ацетил-2-метил-6-фенилпиридину, т. е. пиридину без соответствующей нитрогруппы.

Анализ литературы по базам данных Reaxys и SciFinder показал, что примеров аналогичной одностадийной реакции ипсо-замещения нитрогруппы на водород для производных нитропиридинов не обнаружено. В основном, реакции ипсо-замещения нитрогруппы представлены на примере гетероциклических систем с содержанием более одного гетероатома², из чего было сделано заключение о целесообразности дальнейшего исследования данной реакции.

Исходя из проведенной серии экспериментов на примере соединения **1а** с использованием перекиси водорода, было показано, что реакция протекает через стадию окислительной ароматизации исходного 5-нитро-1,4-дигидропиридина в 5-нитропиридин, а затем при значительном избытке перекиси и длительном нагревании реакционной смеси происходит ипсо-замещение нитрогруппы на водород (схема 1).

**Схема 1** – Реакция ипсо-замещения производных 5-нитропиридина

Кроме того, выявлено, что и некоторые другие акцепторные группы в 3-м и 4-м положении молекулы дают аналогичные положительные результаты.

Библиографический список

1. Multicomponent synthesis of 4-unsubstituted 5-nitropyridine derivatives / I.V. Kulakov, A.L. Oleshchuk, V.A. Koveza, [et al.] // Synthetic Communications. – 2020. Vol. 50, Iss.16. – P. 2432–2439.
2. Röder L. Hydrodediazonation of Aromatic Heterocycles / A.J. Nicholls, I.R. Baxendale. // Flow Molecules. – 2019. – P. 1996–2014.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00376 А.

OR-46

**СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ
И ИХ ЗАГРУЗКА ДОКСОРУБИЦИНОМ****А. В. Вахрушев¹, А. М. Дёмин¹, М. С. Валова¹, А. С. Минин², В. П. Краснов¹**¹*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия,
г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22;*²*Институт физики металлов им. М. Н. Михеева, 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18.
E-mail: avv@ios.uran.ru*

Магнитные наночастицы Fe_3O_4 (МНЧ) в настоящее время применяются для создания диагностических препаратов¹, а также препаратов для терапии опухолевых заболеваний². В данной работе проведена поверхностная модификация МНЧ магнетита тетраметилортосиликатом (TMOS) и 3-аминопропилтриметоксисиланом (APTMS). Изучено влияние *N*-фосфометилиминодиуксусной кислоты (PMIDA)³ при использовании в качестве стабилизирующего агента и различных количеств TMOS на свойства покрытия получаемых МНЧ. Продemonстрировано, что использование PMIDA позволяет значительно увеличить соотношение Si/Fe (по данным рентгенофлуоресцентного анализа) и удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$) (определенной методом BET) модифицированных МНЧ. Такого рода пористые материалы могут быть использованы для сорбции на них лекарственных препаратов. В данной работе для оценки возможности проведения сорбции был выбран противоопухолевый препарат доксорубицин (DOX). Оценку иммобилизации DOX проводили с помощью УФ-спектрофотометрии по поглощению фильтратов. Показано, что степень сорбции DOX увеличивалась с увеличением $S_{\text{уд}}$.

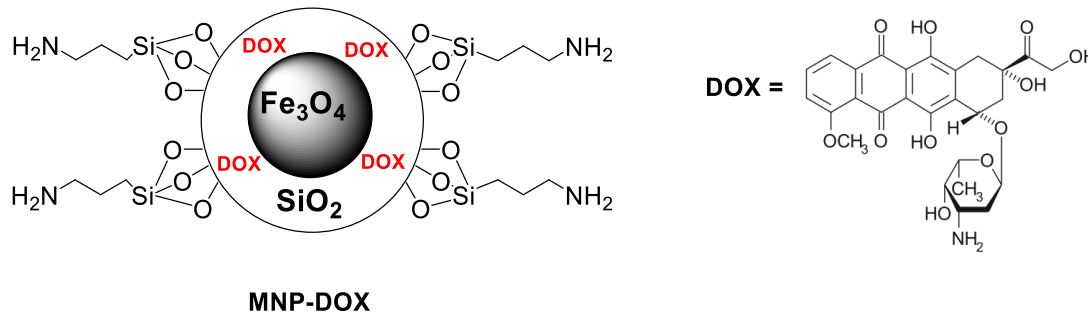


Рисунок 1 – Core-shell МНЧ с сорбированным доксорубицином

Полученные данные могут быть использованы для разработки материалов для адресной доставки противоопухолевых препаратов.

Библиографический список

1. pH-triggered delivery of magnetic nanoparticles depends on tumor volume / Alexandra G. Pershina, Olga Ya. Brikunova, Alexander M. Demin [et al.] // *Nanomedicine: NBM.* – 2020. – Vol. 23. – Article 102086.
2. Tumor Acidic Microenvironment Targeted Drug Delivery Based on pH-LIP-Modified Mesoporous Organosilica Nanoparticles / Y. Zhang, M. Dang, Y. Tian [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2017. – Vol.9. – P. 30543–30552.
3. PMIDA-Modified Fe_3O_4 Magnetic Nanoparticles: Synthesis and Application for Liver MRI / Alexander M. Demin, Alexandra G. Pershina, Artem S. Minin [et al.] // *Langmuir.* – 2018. – Vol. 34. – P. 3449–3458.

Работа выполнена в рамках базовой темы АААА-А19-119012490007-8 и государственного задания АААА-А19-119011790130-3 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС», ИОС УрО РАН).

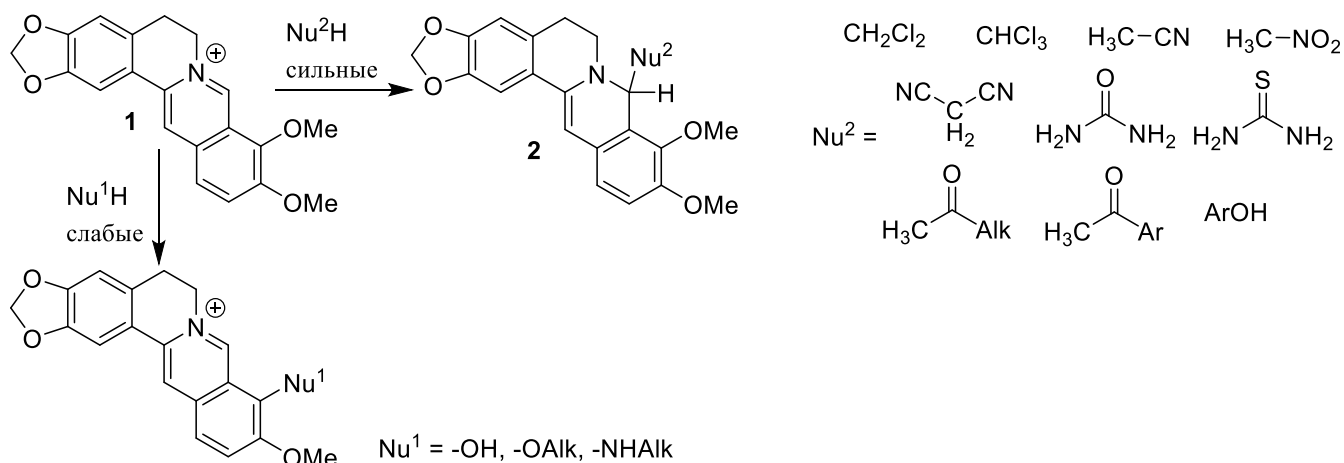
OR-47

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА СТАБИЛЬНОСТЬ, РАСТВОРИМОСТЬ И БИОЛОГИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ЦВИТТЕР-ИОННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕРБЕРИНА**А. Д. Загребаев, С. В. Курбатов**

Южный федеральный университет, химический факультет, 344006, Ростовская обл., г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, 105/42

E-mail: qv1psdc@mail.ru

Берберин (1) – алкалоид изохинолинового ряда, широко встречающийся в природе. Состоит из липофильного положительно заряженного органического катиона и органического (Ac^-) или неорганического (Hal^- , HSO_4^-) аниона. Согласно многочисленным исследованиям берберин способен вступать напрямую только в реакции с нуклеофилами (реакции с электрофилами либо не идут совсем, либо приводят к частичной деструкции берберинового остова). Так, при применении жестких анионных нуклеофилов (Nu^2H) реакция направляется по 8-положению берберина, если же исследователями применялись мягкие нуклеофины (Nu^1H), то продуктом реакции выступали различные производные берберрубина.



В настоящее время существует 3 основных способа модификации берберина по 8-положению (путь Nu^2H), из которых широко используются только два метода активации: гидрирование (действие боргидрида натрия или алюмогидрида лития) и ацетонилирование (действие ацетона в присутствии щелочи). Третьим, менее распространенным способом нуклеофильной активации берберина является реакция с большим (20–30-кратным) избытком реактива Гриньяра. Использование большого избытка металлорганического реагента, как правило, приводит к снижению выхода активированных 8-производных берберина.

По итогам проведенного исследования был изучен механизм нуклеофильной атаки молекулы берберина методами квантовой химии в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием подхода B3LYP, и на основе проведенных расчетов был получен ряд новых, ранее не описанных 8-производных берберина. Также на их основе были разработаны новые двузамещенные берберины, обладающие умеренной растворимостью в воде и выраженной биологической активностью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта: 20-33-90262.

OR-48

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЛИНЕЙНЫХ ПУШПУЛЬНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ 1,4-ДИАЗИНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ НЕДОПИРОВАННЫХ OLED

П. И. Богданов¹, Е. В. Вербицкий^{1,2}, Ю. А. Квашнин², Г. Л. Русинов^{1,2}, О. Н. Чупахин^{1,2}, В. Н. Чарушин^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620137, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи. Ковалевской, 22.

E-mail: Pascal1@Bk.ru

Недавно нами были получены новые пушпульные системы на основе пиразина и хиноксалина (схема 1), которые могут быть использованы для недопированных органических светоизлучающих диодов (OLED).

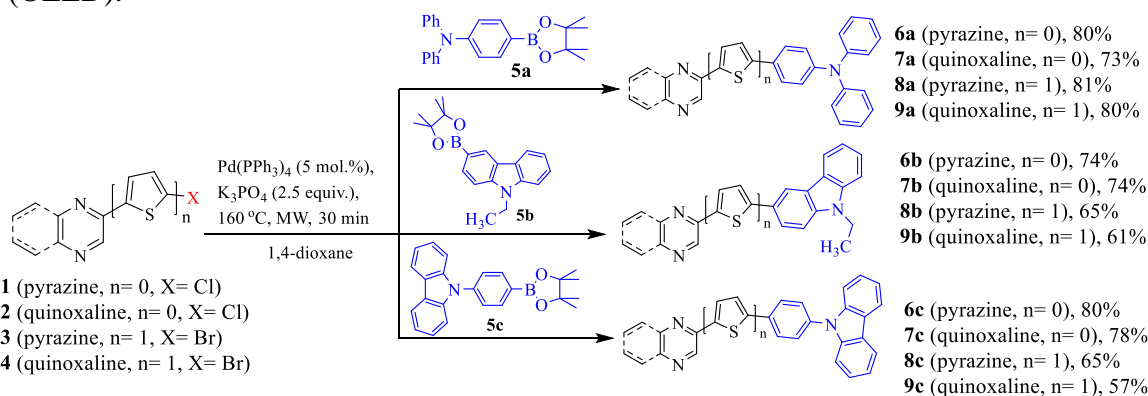


Схема 1 – Пути синтеза к линейным push-pull системам 6-9.

Показано, что трифениламинозамещенные соединения **6a**, **7a**, **8a** и **9a** эффективно люминесцируют в неполярных растворителях [1]. Относительный квантовый выход в хлороформе для соединений **6-9** составляет 50–90%, а в этаноле эффективность флуоресценции при комнатной температуре снижается ниже 10%. Для пушпульных систем на основе хиноксалина **9a-с** в этаноле снижение температуры с 293 К до 77 К приводит к увеличению интенсивности флуоресценции.

Кроме того, определены квантовые выходы в аморфных пленках, полученных методом термовакuumного осаждения. Полученные результаты свидетельствуют, что соединения, содержащие пиразиновое кольцо в качестве акцептора (**6a-с** и **8a-с**), имеют меньший квантовый выход, а вещества с хиноксалиновым фрагментом (**7a-с** и **9a-с**) выше. Для соединений **7a**, **7b**, **9a** и **9b** проявляется замедленная флуоресценция (DF) по типу ТТА, а для **9c** при температуре, близкой к комнатной (DF), осуществляется по механизму термической активации (TADF).

Исследуемые соединения были протестированы в OLED-системах, и было выявлено, что вещества **7a,b** и **9a-с** имеют высокую яркость и эффективность из-за образования «горячих экситонов» [2]. Также для перехода α -NPD/**9a** в OLEDе отсутствует потенциальный барьер. Эти характеристики делают вещество **9a** перспективным кандидатом для использования в OLED-устройствах.

Библиографический список

1. Synthesis, solvatochromism and sensitivity towards nitroaromatic compounds and aliphatic amines of 1,4-diazine-based dyes bearing triphenylamine donor group / E. V. Verbitskiy, Y. A. Kvashnin, A. A. Baranova [et al.] // Dyes Pigm. – 2020. – Vol. 178, P. 108344.
2. Experimental Evidence for “Hot Exciton” Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters / 40. J. Liu, Z. Li, T. Hu [et al.] // Adv. Optical Mater. – 2019. – Vol. 7, P. 1801190.

OR-49

ИОНОСЕЛЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИВЕДЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В СООТВЕТСТВИЕ С КРИТЕРИЯМИ ПРИЕМЛЕМОСТИ ДЛЯ ЗАХОРОНЕНИЯ

О. Л. Ташлыков¹, А. П. Хомяков¹, С. В. Морданов¹, В. П. Ремез²

¹Уральский федеральный университет, ул. Мира 19, Екатеринбург, Россия

²НПП «ЭКСОРБ», ул. 8 Марта, 5, Екатеринбург, Россия

Образование радиоактивных отходов (РАО) является специфической особенностью функционирования АЭС. Обеспечение экологически безопасного обращения с РАО является основным условием приемлемости атомной энергетики [1].

С 2013 г. на АЭС России реализуется стратегия, предусматривающая уменьшение образования, переработку и приведение всех РАО в соответствие с критериями приемлемости, которые установлены нормативным документом НП-093-14.

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) образуются при работе реакторных установок, дезактивации оборудования, помещений и спецодежды. Основной задачей при обращении с ЖРО является окончательная изоляция кондиционированных РАО. Среди методов кондиционирования наибольшее сокращение объемов ЖРО происходит при селективной сорбции.

Процесс очистки ЖРО на установке ионоселективной очистки (ИСО) включает в себя: предварительную фильтрацию и подготовку исходного раствора, озонирование, фильтрацию и селективную сорбцию на ферроцианидных сорбентах в фильтрах-контейнерах (ФК). Для эффективной работы сорбционных фильтров необходимо предварительно разрушить органические комплексоны, в первую очередь кобальта-60 с помощью озонирования.

Важным условием реализации данной технологии является обеспечение радиационной безопасности и обеспечение принципа оптимизации радиационной защиты [2], [3].

Эффективность использования сорбентов производства ООО НПП «Эксорб» для очистки ЖРО от радионуклидов цезия и кобальта без предварительного озонирования подтверждена в ходе экспериментальных исследований на реальных ЖРО нескольких АЭС, в частности, на Кольской АЭС в 2016 г. [4].

Новая концепция обращения с ЖРО, базирующаяся на технологии их ионоселективной очистки от радионуклидов, была реализована на Кольской АЭС в рамках комплекса переработки ЖРО, который был введен в эксплуатацию поэтапно в 2006–2009 гг. [19]. В настоящее время на Белоярской АЭС сооружается комплекс переработки ЖРО блоков № 1, 2 и 3 для получения отвержденных радиоактивных отходов, отвечающих требованиям промежуточного хранения и последующего захоронения.

Библиографический список

1. Novikov G. A., Tashlykov O. L., Shcheklein S. E. *Ensuring safety in the field of nuclear energy use* (Ural State University Publ., Ekaterinburg, 2017), pp. 232–246.
2. Kropachev Y. A., Tashlykov O. L. and S. E. Shcheklein, *Optimization of radiation protection at the stage of nuclear power plant units decommissioning*, *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika* **1**, pp. 119–130 (2019).
3. Mikhailova A. F. and Tashlykov O. L., *The Ways of Implementation of the Optimization Principle in the Personnel Radiological Protection*, *Yadernaya fizika i inzhiniring* **9(4)**, pp. 393–401 (2018).
4. Remez V. P., Tashlykov O. L. and Shcheklein S. E., *Increase in the Efficiency of Localization of Cobalt-60 and Cesium-137 Radionuclides from Liquid Radioactive Waste for Ensuring the Radiation Safety of Nuclear Power Plants*, *Yadernaya fizika i inzhiniring* **7(2)**, pp. 129–137 (2016).

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 20-08-00873).

OR-50

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНОГО ТЕЧЕНИЯ
ЖИДКОСТИ В ЩЕЛЕВОМ КАНАЛЕ НАСАДКА КОНТАКТНОГО
АППАРАТА ОЗОНИРОВАНИЯ**

**И. К. Новоселов^{1,2}, А. А. Бир^{1,2}, С. В. Морданов¹, И. С. Ковалев¹, А. П. Хомяков¹,
В. А. Никулин¹, К. В. Костромин², И. Н. Звонков².**

¹*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.*

²*АО «СвердНИИХиммаш», 620010, Россия, г. Екатеринбург, ул. Грибоедова, 32.*

E-mail: ivannovoselov94@gmail.com

Обработка вод озоном (озонирование) нашла широкое применение в химической технологии для удаления поверхностно-активных веществ, разрушения токсичных микрозагрязнителей, бактерицидной и вирулицидной обработки воды.

Наиболее полное растворение газообразного озона в воде является одной из основных задач техники озонирования, так как чаще всего только в растворенной форме озон способен воздействовать на загрязнения. В контактных аппаратах для развития поверхности контакта воды с озоном используют насадки различных форм.

Для обеспечения эффективного контакта воды с озонированным воздухом, кроме подбора системы насадок, необходимо подобрать баланс расхода воды и воздуха для организации устойчивого пленочного течения по каналам насадка.

Необходимость подбора для контактных аппаратов системы насадок и баланса между расходами воды и воздуха связана с проведением экспериментальных работ.

Проведение натурного (физического) эксперимента трудоемко, дорого и занимает много времени. Альтернативой является проведение численного эксперимента – математического моделирования.

Для моделирования гидродинамики пленочного движения жидкости в насадке был рассмотрен щелевой канал насадка фирмы «Зульцер Хемтех». Канал представлял собой плоский гофрированный канал из пяти гофр, амплитуда гофры – 6 мм, период – 20 мм. Минимальный зазор цели составлял 4 мм, вода через канал стекала сверху вниз.

В результате математического моделирования формирования пленки была определена динамика движения пленочного течения воды при различном удельном расходе воды.

Результаты моделирования формирования пленки в отдельном канале насадка, для различных режимов течения, позволяют подобрать оптимальный баланс расхода между водой и озонированным воздухом, который пересчитывается на всю насадку.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 19-53-55002)

OR-51

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ГЛИЦИРРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ С РОССИЙСКИМ АНТИВИРУСНЫМ ПРЕПАРАТОМ КАМФЕЦИНОМ

**С. С. Хизриева, Е. В. Ветрова, С. Н. Борисенко, Е. В. Максименко,
Н. И. Борисенко**

*НИИ физической и органической химии Южного федерального университета,
344090, Россия, г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 194/2.
E-mail: hizrieva@sfedu.ru*

Впервые синтезированы и изучены комплексы пентациклического тритерпена солодки глицирризиновой кислоты **1** (ГК) с российским противовирусным препаратом камфецином **2** (КФ), обладающим широким спектром противовирусной активности (в отношении штаммов вируса гриппа типа А (H1N1 (свиной), H5N2 (птичий)) и типа В¹. ГК **1** благодаря своей амфифильности способна образовывать супрамолекулярные комплексы с различными гидрофобными молекулами, существенно увеличивая их растворимость. Это свойство было использовано в подходе академика Г. А. Толстикова: с целью снижения терапевтических доз лекарственных веществ и пролонгирования их действия^{2,3}.

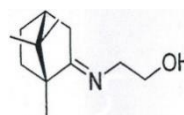


Рисунок 1 – Структурные формулы: 1) глицирризиновой кислоты – ГК, C₄₂H₆₂O₁₆ (Mw=822,93); 2) камфецина – КФ, C₁₂H₂₁NO (Mw = 195,3).

Комплексы, полученные при различных мольных соотношениях «хозяин – ГК: гость – КФ»: 1:1 и 2:1, изучены с использованием УФ/Вид-спектрофотометрии. С увеличением концентрации ГК от 0 до 1 мМ (при фиксированной концентрации КФ = 0,5 мМ) в УФ/Вид-спектрах регистрируется батохромный сдвиг максимума поглощения КФ (201 → 212 нм) и уменьшение оптической плотности. Дальнейшее увеличение концентрации ГК приводит к исчезновению максимума поглощения КФ, что указывает на образование супрамолекулярных комплексов различной стехиометрии ГК с КФ. Образование комплексов КФ с ГК было подтверждено также с использованием масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ИЭР МС). В масс-спектрах комплексов ГК с КФ в режиме положительных ионов регистрируются пики как ионов ГК и КФ, так и гетерокомплексов, содержащих ГК и КФ. Представленные данные могут быть использованы при разработке новой лекарственной формы камфецина на основе супрамолекулярных комплексов с тритерпенами солодки.

Библиографический список

1. Broad range of inhibiting action of novel camphor-based compound with anti-hemagglutinin activity against influenza viruses in vitro and in vivo / V. V. Zarubayev, A. V. Garshinina, T. S. Tretiak [et. al.] // Antiviral Research. – 2015. – Vol. 120. – P. 126–133.
2. Толстикова Т. Г. На пути к низкодозным лекарствам / Т. Г. Толстикова, А. Г. Толстиков, Г.А. Толстиков // Вестник РАН. – 2007. – Т. 77. – № 10. – С. 867–874.
3. Масс-спектрометрия супрамолекулярных комплексов глицирризиновой кислоты и стрептомицина / Е. В. Ветрова, А. В. Лекарь, Е. В. Максименко [и др.] // Химия растительного сырья. – 2016. – № 3. – С. 27–34.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-33-90211-Аспиранты.

OR-52

МЕТОДИКА МАСШТАБИРОВАНИЯ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СЛОЕ СОРБЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ CFD-МОДЕЛИРОВАНИЯ И МОДЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ УРАВНЕНИЯ ЭРГУНА

А. П. Хомяков¹, С. В. Морданов¹, О. Л. Ташлыков¹, В. П. Ремез²

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;

² НПП «ЭКОСОРБ», 620014, Россия, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 5.

E-mail: s.v.mordanov@urfu.ru

Предложена методика моделирования и масштабирования гидродинамических процессов в слое ионоселективного сорбента методами вычислительной гидродинамики (CFD-моделирования). В предложенной методике используется модель многофазной смеси (mixture model) [1], дополненная источником количества движения для жидкой фазы в слое сорбента. Расчет дополнительного источника количества движения осуществляется на основе уравнения Эргуна [2] с учетом эмпирических коэффициентов для коррекции фрикционной и кинетической составляющих удельного снижения движущей силы:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m u_{m_i}) + \left[(\rho_m u_{m_j}) \frac{\partial u_{m_i}}{\partial x_j} - \sum_{\varphi=1}^n (\alpha_{\varphi} \rho_{\varphi} u_{dr_j \varphi}) \frac{\partial u_{dr_i \varphi}}{\partial x_j} \right] =$$

$$= -\frac{dp}{dx_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu_m \left(\frac{\partial u_{m_j}}{\partial x_i} + \frac{\partial u_{m_i}}{\partial x_j} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_{m_l}}{\partial x_l} \right) \right] + \rho_m g_i + S_{ml_i}, \quad (1)$$

$$S_{ml_i} = C_f \frac{150 \mu_l (1 - \alpha_l)^2}{d_p^2 \alpha_l^2} u_{dr_{il}} + C_k \frac{1,75 \rho_l (1 - \alpha_l)}{d_p \alpha_l^3} u_{dr_{il}}^2, \quad (2)$$

где t – время, с; ρ – плотность, кг/м³; m – индекс характеристик смеси; u – скорость, м/с; i, j – индексы продольного и поперечного направлений течения; x – координата, м; φ – индекс характеристик фазы; u_{dr} – скорость фазы относительно смеси (дрейфовая скорость), м/с; p – давление, Па; μ – вязкость, Па·с; δ_{ij} – метрический тензор декартова пространства; g – ускорение силы тяжести, м/с²; S_m – источник количества движения, Н/м³; l – индекс характеристик жидкой фазы; C_f, C_k – эмпирические коэффициенты коррекции фрикционной и кинетической составляющих удельного снижения движущей силы; d_p – средний размер частиц сорбента, м.

В отличие от методик, использовавшихся в наших предыдущих исследованиях [3], предложенная методика позволяет моделировать гидродинамические процессы в подвижном слое сорбента (в режимах пуска и остановки оборудования, перегрузки сорбента и др.). Для этого необходимо задавать дополнительные условия для движения фаз с помощью модификации базовых уравнений сохранения или путем принудительного присвоения значений переменных в характерных областях объема оборудования.

Библиографический список

1. Manninen M. On the mixture model for multiphase flow / M. Manninen, V. Taivassalo, S. Kallio. – Espoo: Technical Research Center of Finland, 1996. – 67 p.
2. Ergun S. Fluid flow through packed columns / S. Ergun // Chemical Engineering Progress. – 1952. – Vol. 48, No. 2. – P. 89–94.
3. Simulation method of the low-Re flows in the packed bed technological equipment / A. P. Khomyakov, S. V. Mordanov, A. S. Lavrov [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 862. – 062020. – 6 P.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 20-08-00873).

OR-53

СТРУКТУРА И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНОЙ ПЛЕНКИ ПЕРЕМЕННОЙ ТОЛЩИНЫ Bi_2Te_3 С ПОДСЛОЕМ МЕДИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА В ПЭМ**В. Ю. Колосов, А. А. Юшков**

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620000, Россия, г. Екатеринбург, ул. Ленина, 51, ИЕНиМ. E-mail: eml@urfu.ru

Нанотонкие и островковые плёнки халькогенидных материалов демонстрируют растущий интерес ввиду разнообразия функциональных применений, определяемых в т. ч. их микроструктурой. Структурные исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и электронной дифракции (ЭД) плёнки Bi_2Te_3 проведены на JEM-2100 (200Кв). Образец напыляли в вакууме на покрытую тонким углеродом слюду, на подслое меди, и отделяли от подложки на сеточку ПЭМ. Исследовался участок со специально созданным резким градиентом толщины для исследования её влияния на микроструктуру. В области наименьшей толщины плёнка имеет островково-лабиринтную структуру (рис. 1а, с), дифракционный контраст не проявляется, ЭД – аморфное гало (рис. 1б). Размеры островков лежат в пределах 7–25 нм как в аморфном, так и в мелкокристаллическом участках. При переходе к большим толщинам ввиду дифракции зёрна разнообразно контрастируют (рис. 1с), ЭД – мелкокристаллическая кольцевая (рис. 1д).

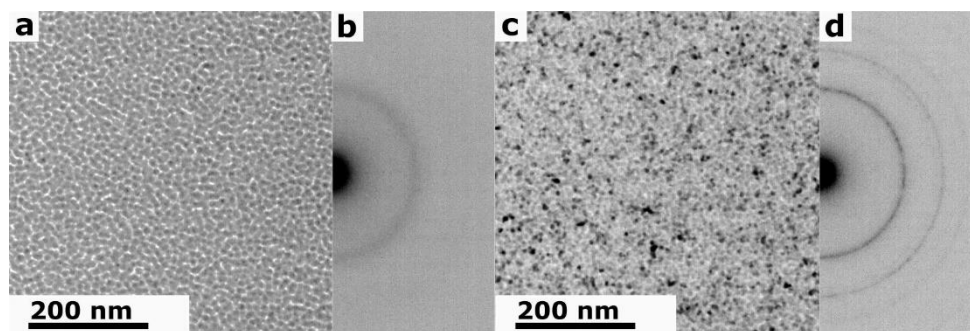


Рисунок 1 – а – ПЭМ участка пленки $\text{Bi}_2\text{Te}_3(+\text{Cu})$ в начале градиента толщины; б – ЭД этого участка; с – снимок пленки в области большей толщины вдоль градиента; д – ЭД этого участка.

При воздействии сфокусированного электронного пучка высокой интенсивности в преимущественно аморфных областях плёнки исследованиями *in situ* методом ПЭМ высокого разрешения (ВР) выявлена их кристаллизация по появлению контраста плоскостей кристаллической решетки (рис. 2 а-д).

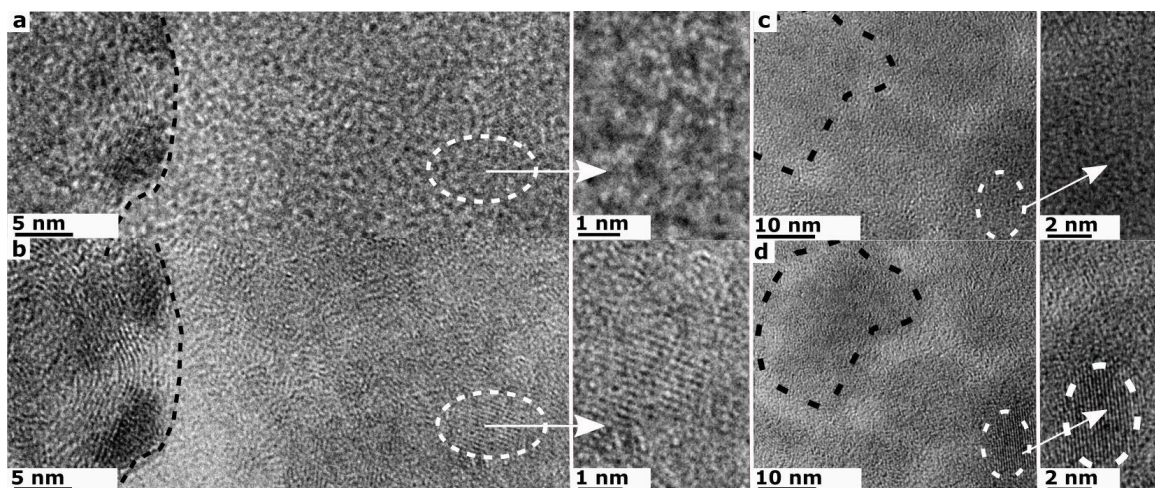


Рисунок 2 – ПЭМ ВР участка аморфной пленки в начале градиента толщины до (а, б) и после воздействия пучка (с, д). Белым пунктиром отмечены эллипсами зоны зарождающихся нанокристалликов, черным – реперные области.

OR-54

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОНОСЕЛЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

А. П. Хомяков¹, С. В. Морданов¹, О. Л. Ташлыков¹, В. П. Ремез²,
В. С. Костарев¹, Д. Н. Литвинов¹

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;

² НПП «ЭКОСОРБ», 620014, Россия, г. Екатеринбург, ул. 8 Марта, 5.
E-mail: s.v.mordanov@urfu.ru

Моделирование и масштабирование гидродинамических процессов в уплотненных слоях сорбентов или ионообменных смол возможно осуществлять с помощью методик, основанных на использовании уравнения Эргуна¹. Уравнение Эргуна² позволяет определить удельное гидравлическое сопротивление уплотненного слоя на основе экспериментальных данных о плотности и вязкости жидкой или газообразной фазы и размеров частиц слоя и порозности уплотненного слоя.

Представлены результаты исследований физических свойств ионоselectивных сорбентов для обработки жидких радиоактивных отходов НПП «ЭКОСОРБ»³ (таблица 1). На основе экспериментальных данных выполнена оценка удельного гидравлического сопротивления сорбентов по уравнению Эргуна (рисунок 1).

Таблица 1 – Физические свойства и характеристики ионоselectивных сорбентов

| Параметр | Номер образца | | | | |
|---------------------------------------|---------------|-------|-----------|-----------|--------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Марка сорбента | СМЕТ | РАЦИР | НИКЕТ (1) | НИКЕТ (2) | МОДИКС |
| Насыпная плотность, кг/м ³ | 1320 | 1092 | 1040 | 740 | 959 |
| Порозность | 0,214 | 0,187 | 0,061 | 0,404 | 0,234 |
| Истинная плотность, кг/м ³ | 1681 | 1343 | 1108 | 1241 | 1252 |
| Средний размер частиц, мм | 0,9 | 0,8 | 1,7 | 1,1 | 1,4 |

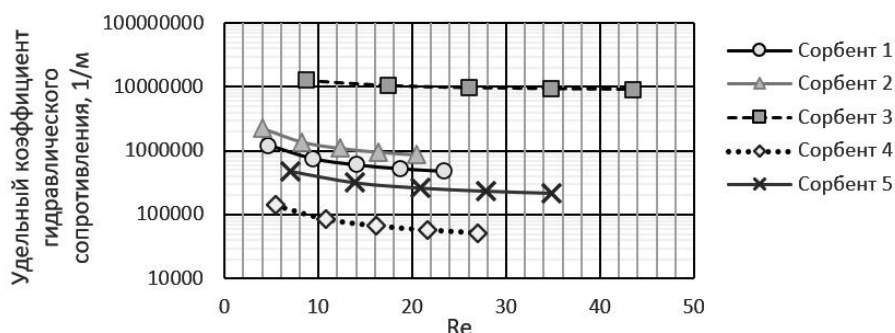


Рисунок 1 – Зависимость удельного гидравлического сопротивления сорбента от критерия Рейнольдса

Библиографический список

1. Simulation method of the low-Re flows in the packed bed technological equipment / A. P. Khomyakov, S. V. Mordanov, A. S. Lavrov [et al.] // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 862. – 062020. – 6 P.
2. Ergun S. Fluid flow through packed columns / S. Ergun // Chemical Engineering Progress. – 1952. – Vol. 48, No. 2. – P. 89-94.
3. Increase in the efficiency of localization of Cobalt-60 and Cesium-137 radionuclides from liquid radioactive waste for ensuring the radiation safety of nuclear power plants / V. P. Remez, O. L. Tashlykov, S. E. Shcheklein [et al.] // Yadernaya fizika i inzhiniring. – 2016. – Vol. 7, Iss. 2. – P. 129–137.

OR-55

SUPRAMOLECULAR COMPLEXES STABILISED BY HYDROGEN BONDING
AND THEIR FLEXIBILITY

Borys Ośmiałowski

Nicolaus Copernicus University in Toruń, Poland

The supramolecular chemistry is the part of chemical science that penetrates other fields related to physics, biology, material science, molecular sensing and crystal engineering, to mention a few. The intermolecular interactions are present in all of those but not only and have a major role in the understanding of reactivity and self-organization of molecules giving the basis to understand the nature. Thus, the ability to control those is one of the milestones in the long way towards mimicking the complicated world surrounding us.

The stability of complexes is the key feature to tune the properties of the matter. This is especially true when one realizes the stability of polymers, for example, may be tuned in this way. One of the method to tune intermolecular interactions is the steric effect.¹ On the other hand, the electronic effect in the Hammett sense is much less used in supramolecular chemistry but still this is valid for tuning the properties of complexes.

It is commonly known that in the rigid molecules carrying hydrogen bonding donors and acceptors arranged in a way that allows efficient geometrical fitting of those the stability of formed complexes is high. Thus, any property that is able to disturb the geometry have the effect on association. One of those effects is the electron repulsion and geometry change. However, the mentioned change in geometry may be a tool in molecular sensors. This is due to the fact that the said effect influences the electron distribution within molecule giving the rise to change in the absorption or fluorescence spectra. Thus, it is mandatory to study in detail the effects of the change of geometry upon interaction with other molecules before such molecules are going to be used in, for example, sensing. Thus, the topic of the presentation will be focused on a) tuning the intermolecular interactions, b) conformational change in supramolecular complexes formed by relatively small molecules (Fig. 1) and c) the additional factors (tautomerism, kinetic trap²) that may accompany the association.

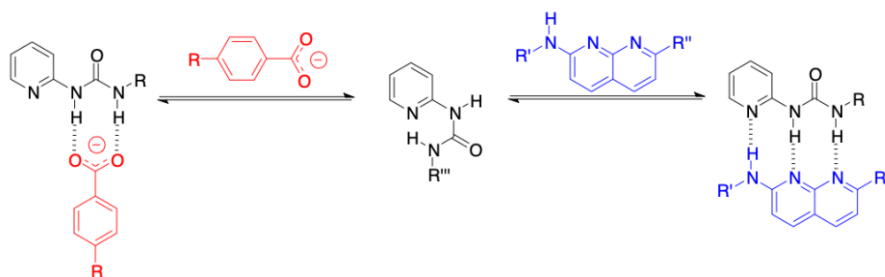


Figure 1. The conformation dependent on association and the substituent type

References

1. Ośmiałowski, B.; Kolehmainen, E.; Dobosz, R.; Gawinecki, R.; Kauppinen, R.; Valkonen, A.; Koivukorpi, J.; Rissanen, K. Self-Organization of 2-Acylaminopyridines in the Solid State and in Solution. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (38), 10421–10426. <https://doi.org/10.1021/jp1063116>.
2. Kwiatkowski, A.; Kolehmainen, E.; Osmiałowski, B. Conformational and Tautomeric Control by Supramolecular Approach in Ureido-N-Iso-Propyl, N'-4-(3-Pyridin-2-One)Pyrimidine. *Molecules* **2019**, *24* (13), 2491. <https://doi.org/10.3390/molecules24132491>.

OR-56

TUNING THE PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF PUSH-PULL AZAHETEROCYCLIC CHROMOPHORES BY PROTONATION: TOWARDS WHITE LIGHT EMISSION

Sylvain Achelle,^{1*} Julián Rodríguez-López,² Jiří Tydlitát,³ Filip Bureš,³ Rodrigo Plaza-Pedroche,² Françoise Robin-le Guen¹

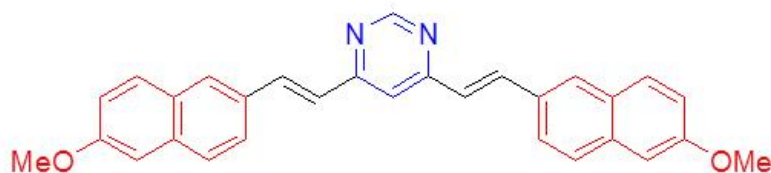
¹Univ Rennes, CNRS, Institut des Sciences Chimiques de Rennes – UMR6226, F 35000 Rennes, France

²Área de Química Orgánica, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Avda. Camilo José Cela 10, 13071 Ciudad Real, Spain

³Institute of Organic Chemistry and Technology, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studenská 573, Pardubice 53210, Czech Republic.

E-mail: sylvain.achelle@univ-rennes1.fr

Abstract. Conjugated push-pull molecules that incorporate nitrogen heterocycles as electron-withdrawing units are interesting materials because of their luminescence properties. These chromophores can be easily and reversibly protonated at the nitrogen atom of the heterocyclic ring and this can cause dramatic color changes. White and multi-color photoluminescence both in solution and in the solid state can be obtained by an accurate control of the amount of acid [1-6]. Thus, with a suitable design these compounds have potential applications in the development of colorimetric pH sensors and the fabrication of OLEDs based on only one material. We provide here a brief overview of our collaborative efforts made in this area with pyrimidine, pyridine and (iso)quinoline derivatives.



References

1. S. Achelle, J. Rodríguez-López, F. Bureš, F. Robin-le Guen, *Chem. Rec.* 20 (2020) 440-451
2. Z. Ibrahim Mohamed Allaoui, E. le Gall, A. Fihey, R. Plaza-Pedroche, C. Katan, F. Robin-le Guen, J. Rodríguez-López, S. Achelle, *Chem. Eur. J.* (2020) doi : 10.1002/chem.202000817
3. S. Achelle, J. Rodríguez-López, M. Larbani, R. Plaza-Pedroche, F. Robin-le Guen, *Molecules* 24 (2019) 1742.
4. J. Tydlitát, S. Achelle, J. Rodríguez-López, O. Pytela, T. Mikýsek, N. Cabon, F. Robin-le Guen, D. Miklík, Z. Růžicková, F. Bureš, *Dyes Pigm.* 146 (2017) 467-478.
5. S. Achelle, J. Rodríguez-López, C. Katan, F. Robin-le Guen, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 26986–26995.
6. S. Achelle, J. Rodríguez-López, N. Cabon, F. Robin-le Guen, *RSC Adv.* 5 (2015) 107396-107399.

POSTER REPORTS

PR-1

НОВЫЕ БИ- И ТРИЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ: СИНТЕЗ И ПРОТИВООПУХОЛЕВАЯ АКТИВНОСТЬ

Н. С. Ахмадиев, Л. У. Джемилева, В.Р. Ахметова

Институт нефтехимии и катализа, УФИЦ РАН, 450075, Россия,

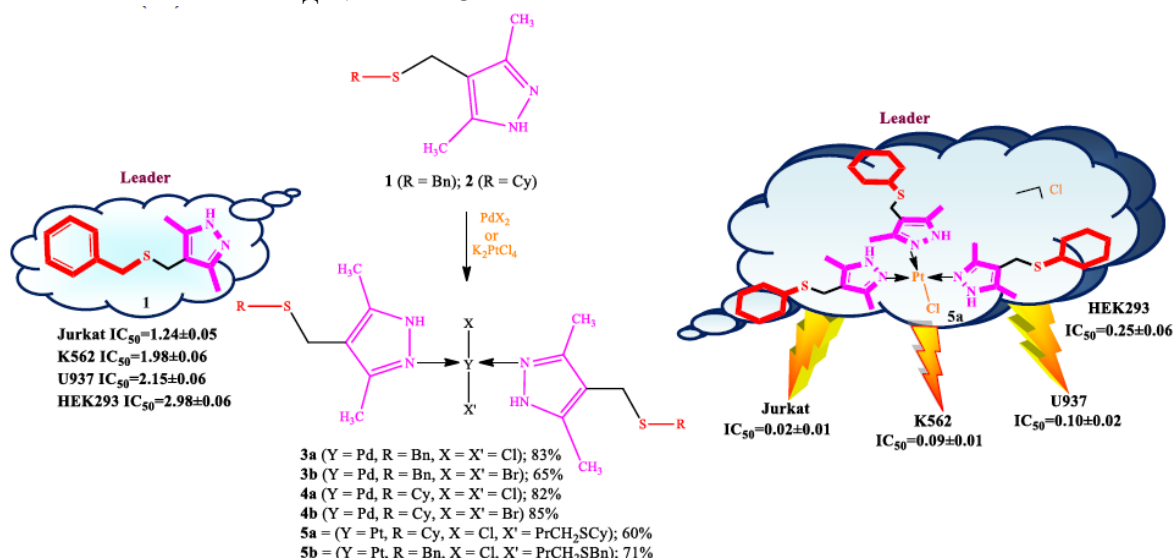
г. Уфа, пр. Октября, 141.

E-mail: nail-ahmadiev@mail.ru

Металлические комплексы с пиразольными лигандами находят применение в качестве противоопухолевых, антибактериальных/паразитарных и противовирусных средств¹. При этом актуальным остается синтез новых лигандов на основе пиразольных скаффолдов, определяющие инновации в области открытия и разработки противоопухолевых лекарственных агентов.

Ранее нами показан селективный синтез и каталитические свойства монолигандных комплексов Pd(II) и Pt(II) с *бис*-сульфанилизоксазольным лигандом со связями Pd(Pt)-S².

В данной работе представлен синтез новых би- Pd(II) и трилигандных Pt(II) комплексов с сульфанил(бензил/циклогексил)-3,5-диметил-1*H*-пиразольными лигандами со связями Pd(Pt)-N в соотношениях металл-лиганд 1:2 или 1:3.



Полученные соединения были изучены на индуцирующую апоптоз активность и влияние на клеточный цикл культур опухолевых клеток Jurkat, K562 и U937. Показано, что среди серии пиразольных лигандов и комплексов палладия и платины на их основе наибольшую ингибирующую активность проявил бензилсульфанилпиразол **1** и комплекс платины **5a** с циклогексильным заместителем у атома серы. Следует добавить, что дихлорокомплексы палладия **3a,4a** более активны, чем диброманалоги **3b,4b**³.

Библиографический список

1. Keter F. K. Perspective: the potential of pyrazole-based compounds in medicine / F.K. Keter, J. Darkwa // *Biometals* – 2012. – 25. – P. 9–21.
2. Synthesis, structure and catalytic activity of novel five-membered Pd(II) and Pt(II) metallaheterocycles based on 1,2-bis(3,5-dimethylisoxazol-4-yl-methylsulfanyl)ethane / N. S. Akhmadiev, E. S. Mescheryakova, R. A. Khisamutdinov [et al.] // *J. Organomet. Chem.* – 2018. – 872. – P. 54–62.
3. Synthesis of new N,N'-Pd(Pt) complexes based on sulfanyl pyrazoles, and investigation of their *in vitro* anticancer activity / V. R. Akhmetova, N. S. Akhmadiev, M. F. Abdullin [et al.] // *RSC Adv.* – 2020. – 10. – P. 15116–15123.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 19-73-00070.

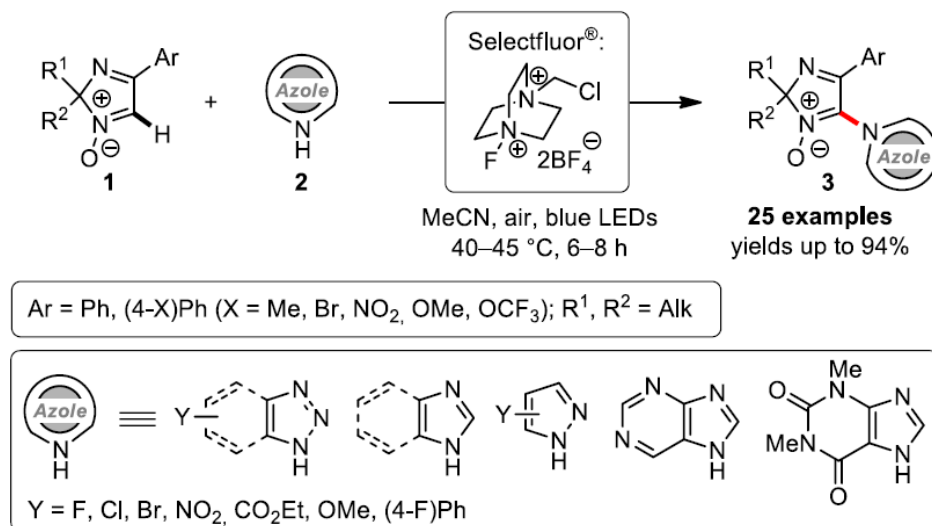
PR-2

METAL-FREE C–H/N–H CROSS-COUPLING OF CYCLIC ALDONITRONES WITH NH-AZOLES

A. A. Akulov,¹ A. A. Pershin,¹ M. V. Varaksin,^{1,2} V. N. Charushin,^{1,2} O. N. Chupakhin^{1,2}¹Ural Federal University of the first President of Russia B. N. Yeltsin,
19 Mira St, Yekaterinburg, 620002, Russia.²Postovsky Institute of Organic Synthesis UB RAS,
20/22 S. Kovalevskoy / Akademicheskaya St, Yekaterinburg, 620990, Russia.
E-mail: a.a.akulov@urfu.ru

Abstract. Cyclic nitrones are the class of compounds widely known not only as efficient spin traps and potential therapeutics but also as versatile chemical synthons, affording one to achieve azaheterocyclic derivatives of diverse architecture. Hereby, the direct C(sp²)–H functionalization of aldonitrone moieties belongs to one of the most viable strategies towards their modification due to the inherent step-efficiency of the methodology mentioned.

Using model cyclic aldonitrones, 2*H*-imidazole 1-oxides **1**, we have demonstrated that such substrates can be involved into the cross-dehydrogenative couplings with both carbon- and nitrogen-centered synthons. In particular, a series of NH-azoles **2** have proved themselves beneficial in terms of the reaction, the process being tolerant to various functional groups. Besides, it turned out to be not necessary to employ transition metal catalysis to carry out the coupling; instead, the green reagent Selectfluor[®] has been found to mediate the reaction successfully. Moreover, the substantial yield improvement has been achieved through the exposure of the reaction media to blue light irradiation. Using the described approach, we have obtained 25 azolyl-substituted cyclic ketonitrones **3** in yields up to 94%. Further investigations of the reaction scope are currently underway in our lab.

Figure 1. Cross-coupling of 2*H*-imidazole 1-oxides **1** with NH-azoles **2**

References

1. C(sp²)–H functionalization in non-aromatic azomethine-based heterocycles / A. A. Akulov, M. V. Varaksin, P. Mampuy [et al.] // *Org. Biomol. Chem.* – 2020. – DOI: 10.1039/D0OB01580F.
2. Direct Functionalization of C(sp²)–H Bond in Nonaromatic Azaheterocycles: Palladium-Catalyzed Cross-Dehydrogenative Coupling (CDC) of 2*H*-Imidazole 1-Oxides with Pyrroles and Thiophenes / A. A. Akulov, M. V. Varaksin, V. N. Charushin [et al.] // *ACS Omega*. – 2019. – Vol. 4. – P. 825–834.

This work was supported by the Russian Science Foundation, project # 20-43-01004.

PR-3**ПРЕПОДАВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ:
ЭЛЕКТРОННЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ****Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Т. А. Алексеева**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002,
Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: estepa1@yandex.ru*

К информационным технологиям, применяемым в процессе преподавания таких фундаментальных дисциплин, как физическая и коллоидная химия, можно отнести: электронные учебно-методические комплексы, электронные учебные пособия, лекции, учебные фильмы; электронные лабораторные и практические работы, тесты, справочники.

Сейчас наблюдается дополнение уже известных методов обучения современными, основанными на использовании информационных технологий. К таким методам, несомненно, относятся электронные лабораторные практикумы. Они никогда не смогут заменить реальных, проведенных вручную лабораторных работ с особенностями непосредственного химического эксперимента. Но в случае физической и коллоидной химии они вполне могут быть использованы там, где в рамках лабораторной работы на основании эксперимента получается какая-либо зависимость, которую студенту нужно интерпретировать и найти по ней уже определенные параметры.

В рамках рассматриваемых дисциплин на кафедре физической и коллоидной химии УрФУ имени Б. Н. Ельцина разработаны комплексы электронных лабораторных работ.

Показаны преимущества электронных работ по сравнению с традиционными. Это возможности «работы» с химическими веществами и «использования» приборов, которые по технике безопасности в студенческом практикуме не разрешены; возможность усиления самостоятельности студента, отказ от бригадного метода выполнения лабораторной работы; возможность проведения работы дистанционно.

В результате сформулированы основные принципы работы с программой Microsoft Excel при создании электронных лабораторных. Подчеркивается, что важно оставить ведущую роль учащемуся, поэтому при разработке электронных лабораторных работ формируются этапы, где студент самостоятельно вводит данные, считывает числовые значения с экспериментальных зависимостей и т. д. Выполнение данных методических приемов приводит к повышению активности познавательной деятельности студентов.

Сформулированы некоторые рекомендации использования программы Microsoft Excel для создания электронных лабораторных работ.

Всё это позволило в трудный период дистанционного обучения разработать такие электронные работы, которые смогли заменить весь лабораторный практикум по физической и коллоидной химии весной 2020 года.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-48-660041 p_a

PR-4

AN EFFICIENT SYNTHESIS OF POLYCYCLIC AROMATIC
HYDROCARBON-CONTAINING COPOLYMERS

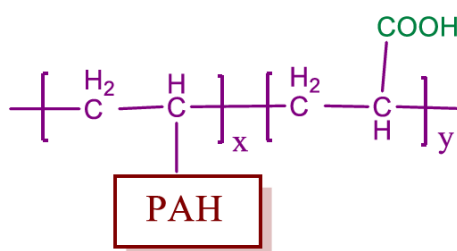
**A. Mukherjee,^{1*} I. S. Kovalev,^{1,2} D. S. Kopchuk,^{1,2} S. Santra,¹ G. V. Zyryanov,^{1,2}
O. N. Chupakhin^{1,2}**

¹*Ural Federal University, 19 Mira St, Yekaterinburg, 620002, Russia.*

²*Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis UB RAS,
20/22 S. Kovalevskoy / Akademicheskaya St, Yekaterinburg, 620990, Russia.*

*E-mail: anindita0423@gmail.com

Abstract. The derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) display unique properties of fluorescence like excellent photostability,¹ lifetime of long fluorescence and including high quantum yield. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) could be used for organic light emitting diodes, biological fluorescent probe, pressure-sensitive materials etc.² In the polymer materials area, here PAH is established into the polymer to label macromolecular chains, modify carbon nanotubes³ or improve polymer fluorescence as well. In this work we are glad to inform an efficient approach for the synthesis of PAH (such as pyrene, anthracene and naphthalene) containing copolymers based on acrylic acid. First, for the synthesis of starting vinyl PAH, we have done vinylation of the PAH. Therefore, with respect to the starting vinyl PAH we used various proportion of acrylic acid.



PAH = naphthalene, anthracene, pyrene

Figure 1. PAH containing synthesized polymers.

References

1. Maeda, H. Alkynylpyrenes as Improved Pyrene-Based Biomolecular Probes with the Advantages of High Fluorescence Quantum Yields and Long Absorption/Emission Wavelengths / H. Maeda, T. Maeda, K. Mizuno, K. Fujimoto, H. Shimizu, M. Inouye// *Chemistry - A European Journal*. – 2006. – Vol. 12. Iss. 3. – P. 824–831.
2. Diring, S. Luminescent Ethynyl-Pyrene Liquid Crystals and Gels for Optoelectronic Devices / S. Diring, F. Camerel, B. Donnio, T. Dintzer, S. Toffanin, R. Capelli, M. Muccini, R. Ziessel// *Journal of the American Chemical Society*. – 2009. – Vol. 131. Iss. 50. – P. 18177–18185.
3. Yuan, W. Z. Electronic Interactions and Polymer Effect in the Functionalization and Solvation of Carbon Nanotubes by Pyrene- and Ferrocene-Containing Poly(1-alkyne)s / W. Z. Yuan, Y. Mao, H. Zhao, J. Z. Sun, H. P. Xu, J. K. Jin, Q. Zheng, B. Z. Tang// *Macromolecules*. 2008. – Vol. 41. Iss. 3. – P. 701–707.

This work was supported by Russian Science Foundation (Ref no. 20-73-10205) and the Russian Foundation for Basic Research (grant # 19-53-55002)

PR-5

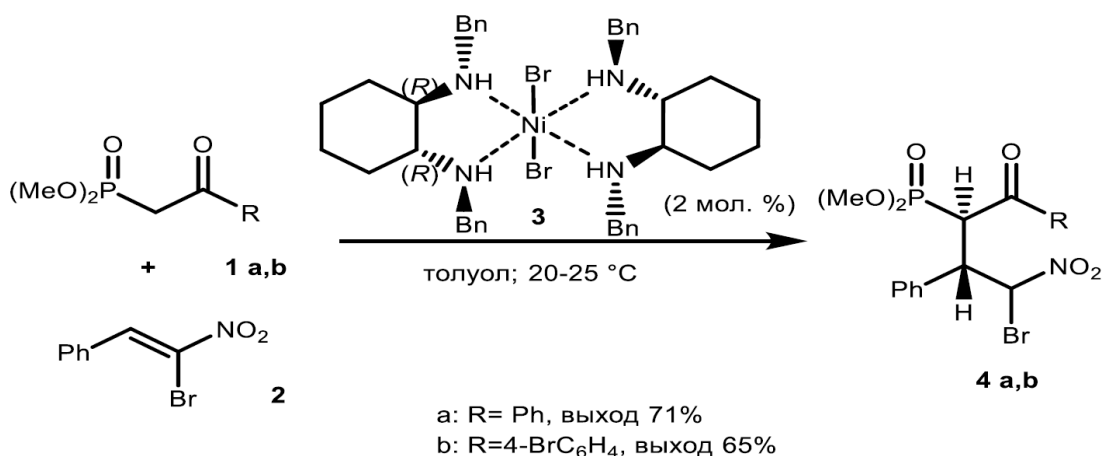
СИНТЕЗ НЕРАЦЕМИЧЕСКИХ ДИГИДРОФУРАНИЛФОСФОНАТОВ

М. А. Ашаткина, А. Н. Резников, Ю. Н. Климочкин

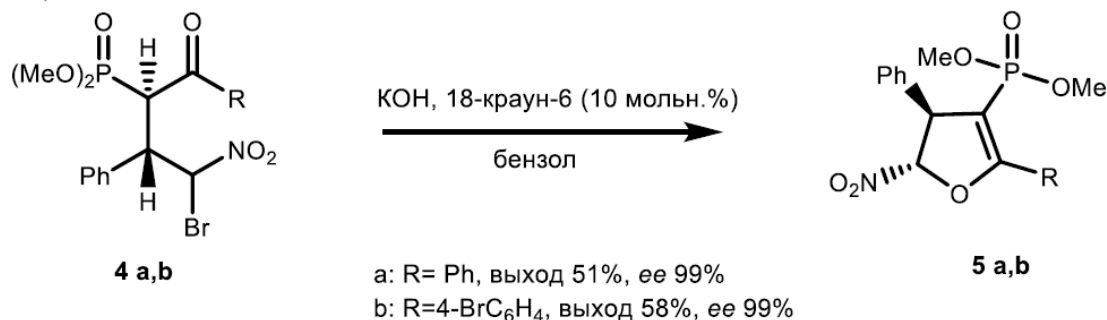
*Самарский государственный технический университет,
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: 1998.mashka-ashatkina@mail.ru*

Структурный фрагмент дигидрофурана встречается во многих биологически активных соединениях и служит полезным синтетическим интермедиатом. В частности, некоторые производные дигидрофурана проявляют противоопухолевую, антиоксидантную и антибактериальную активность. Кроме того, энантиомерно обогащенные дигидрофураны привлекают большое внимание, поскольку являются важными предшественниками для асимметрического синтеза тетрагидрофуранов. В настоящей работе предложен эффективный подход к синтезу нерацемических дигидрофуранилфосфонатов.

На первом этапе успешно проведено асимметрическое присоединение β -кетофосфонатов (**1**) к бромнитростиролю (**2**) в условиях катализа хиральным комплексом Ni(II) (**3**). В результате были получены аддукты Михаэля **4 a,b**.



Ключевой стадией синтеза является внутримолекулярное *O*-алкилирование полученных аддуктов под действием основания с образованием дигидрофуранилфосфонатов. Продукты **5 a,b** получены в виде индивидуальных стереоизомеров с хорошими выходами и высокой энантиоселективностью (99% *ee* по ВЭЖХ).



PR-6

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND INFRARED LUMINESCENCE PROPERTIES OF Tm^{3+} DOPED OLIVINE RELATED NaYGeO_4 PHOSPHORS

**Y. V. Baklanova, M. A. Melkozerova, A. A. Melentsova, L. L. Surat, O. A. Lipina,
A. V. Chvanova, A. Yu. Chufarov, A. P. Tyutyunnik, V. G. Zubkov**

*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 91 Pervomayskaya St, Yekaterinburg, 620990, Russia.
E-mail: baklanovay@ihim.uran.ru*

Abstract. Thulium containing materials attract heightened attention due to a large number of their applications in both visible and infrared (IR) spectral regions. In the IR range, Tm^{3+} -doped compounds exhibit intense emission in a broad wavelength range from 1300 nm to 2200 nm which opens the possibility of their application in medicine as well as fiber-optic communication systems. In this work, we report the synthesis, structural features and luminescence properties of Tm^{3+} -doped NaYGeO_4 phosphors in IR spectral region under 808 nm excitation in a wide temperature range.

The single-phase $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.00\text{--}0.07$) germanates were prepared by citrate method. The raw reagents, Y_2O_3 , Tm_2O_3 and Na_2CO_3 , taken in stoichiometric amounts, were dissolved in dilute nitric acid, and GeO_2 was dissolved in dilute ammonium hydroxide. Both solutions were slowly mixed, and then, citric acid was added. The obtained solution was evaporated at 150°C until a brown powder-like residue was formed. Preliminary annealing of the prepared powder was carried out by increasing the temperature stepwise from 350°C to 600°C . Then the powder was heated at $900\text{--}1050^\circ\text{C}$ for 35 h with intermediate cooling and grinding.

The X-ray powder diffraction studies have confirmed that the $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ ($x = 0.00\text{--}0.07$) germanates crystallize in the orthorhombic system (sp. gr. $Pnma$, $Z = 4$). The olivine structure contains layers of YO_6 octahedra located along the (100) plane which are connected to each other by chains of NaO_6 octahedra extended in the [010] direction. Isolated germanium tetrahedra are located in a sodium layers between these chains. The ionic radius of Tm^{3+} (0.88 \AA for CN = 6) is smaller than that of Y^{3+} (0.90 \AA for CN = 6), which leads to a monotonous decrease in the unit cell volume of $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ with a gradual increase in the thulium concentration.

The diffuse reflectance spectra of germanates contain a set of bands in the visible and infrared wavelength ranges, associated with the transitions from the ground $^3\text{H}_6$ state to the excited states of Tm^{3+} ions. The broad intense bands with maxima at 790 nm and 1200 nm corresponding to the transitions to the $^3\text{H}_4$ and $^3\text{H}_5$ levels match well with the excitation wavelengths of commercial IR laser diodes. The luminescence spectra consist of two broad emission bands in 1350–1600 nm and 1600–2200 nm, which are associated with the series of cascade $^3\text{H}_4^o \rightarrow ^o^3\text{F}_4$ and $^3\text{F}_4^o \rightarrow ^o^3\text{H}_6$ transitions in Tm^{3+} ions. The maxima of the luminescence intensity of these lines are observed for different dopant concentrations: at $x = 0.01$ for 1400 nm line and at $x = 0.07$ for 1800 nm line. The process of nonradiative cross-relaxation between thulium ion pairs, $^3\text{H}_4 + ^3\text{H}_6 \rightarrow ^3\text{F}_4 + ^3\text{F}_4$, becomes more efficient at high Tm^{3+} concentration, which is reflected in the luminescence spectra as growth and reduction in the intensity of the lines at 1600–2200 nm and 1350–1600 nm, respectively. The luminescence spectra of $\text{NaY}_{1-x}\text{Tm}_x\text{GeO}_4$ phosphors measured at elevated temperatures up to 200°C indicate an obvious increase in the intensity of both emission bands, which can be associated with a small change in the absorption strength at the excitation wavelength, as was observed in apatite related germanates [1].

References

1. Structural and optical characterization of Tm^{3+} -doped apatite related $\text{NaLa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors / O. A. Lipina, Ya. V. Baklanova, L. L. Surat [et al.] / *Ceram. Int.* – 2020. – Vol. 46. – P. 26416–26424.

This work was supported by the Russian Science Foundation, project № 16-13-10111.

PR-7**ФОРМИРОВАНИЕ КОМПЕТЕНЦИЙ В СФЕРЕ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ И
ПОВЫШЕНИЯ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ**

В. Ю. Балдин, И. С. Селезнева, Т.А. Калинина, М. А. Безматерных

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: v.u.baldin@urfu.ru*

Энергоэффективность, энергосбережение, рациональное природопользование являются приоритетными направлениями развития науки, технологий и техники в Российской Федерации.

В Уральском федеральном университете (УрФУ) учебная дисциплина «Основы энергосбережения» введена приказом ректора в 2001/2002 учебном году и читается в настоящее время студентам бакалавриата на 4-м курсе перед подготовкой выпускных квалификационных работ (ВКР). Изучаются актуальные вопросы законодательной и нормативно-технической базы, основные организационные и технические мероприятия, направленные на повышение энергетической эффективности производства¹, экономические и экологические аспекты энергосберегающих решений², наилучшие доступные технологии (НДТ) применительно к современному производству основных органических химических веществ³ и продукции тонкого органического синтеза⁴.

Студенты приобретают знания, умения и компетенции в вопросах совершенствования производства на основе трех «Э»: с учетом перспективных энергоэффективных технологий, экономической обоснованности предлагаемых решений и экологичности проектов. Рассматриваемые теоретические положения сопоставляются с лучшими практиками отечественного и мирового опыта, управленческими принципами международного стандарта ISO 50001:2018, закрепляются в реферативно-аналитических работах студентов, которые учитывают тематику и используются при подготовке ВКР. В квалификационных работах будущих бакалавров широко используются результаты выполнения расчетных работ по анализу эффективности энергосберегающих мероприятий в натуральном и денежном выражении применительно к реальным объектам.

Результативность такой деятельности находит подтверждение в активном участии студентов бакалавриата и магистратуры ХТИ в Международных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Энерго- и ресурсосбережение», ежегодно организуемых в УрФУ, где они регулярно докладывают и занимают призовые места, используя полученные компетенции в данной области и проведении научно-исследовательской работы.

Библиографический список

1. Повышение энергетической эффективности при осуществлении хозяйственной и (или) иной деятельности: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям: ИТС 48-2017. – Москва : Бюро НДТ, 2017. – 171 с.
2. Системы обработки (обращения) со сточными водами и отходящими газами в химической промышленности: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям: ИТС 47-2017. – Москва : Бюро НДТ, 2017. – 122 с.
3. Производство основных органических химических веществ: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям: ИТС 18-2019. – Москва : Бюро НДТ, 2019. – 423 с.
4. Производство продукции тонкого органического синтеза: информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям: ИТС 31-2017. – Москва : Бюро НДТ, 2017. – 174 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-316-20018

PR-8

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА В ВАКУУМЕ ИЗ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОЙ СМЕСИ ВОЛЬФРАМА И УГЛЕРОДА**С. В. Баженов^{1,2}, А. С. Курлов²**

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.
E-mail: steam_fax@mail.ru

Карбид вольфрама WC благодаря высокой твердости и прочности, сохраняющихся даже при относительно высоких температурах, является основой большинства износостойких твердых сплавов, составляющих основную часть всех инструментальных материалов. Обладая самой высокой каталитической активностью среди карбидов переходных металлов и высокой коррозионной устойчивостью, WC используется как в качестве самостоятельного (бесплатинового) катализатора, так и в качестве носителя платиновых катализаторов.

Несмотря на существующее разнообразие способов получения, в промышленных масштабах порошок WC обычно получают термообработкой в атмосфере H_2 при температурах от 1050 до 2100°C порошковой смеси W и C. При нагреве C взаимодействует с H_2 , образуя углеводороды, которые обеспечивают перемещение C к W через газовую фазу и способствуют процессу его науглероживания. Поскольку именно благодаря H_2 обеспечивается равномерное науглероживание W, в результате которого образуется однофазный WC, для синтеза такого карбида в вакууме требуются более высокие температура (от 1400°C) и выдержка, чем в H_2 , что сопровождается ростом карбидных частиц и их спеканием в крупные и прочные агрегаты.

Для снижения температуры и продолжительности синтеза в вакууме однофазного WC реакционная порошковая смесь W и C (сажа) подвергалась механической активации в планетарной шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 7 с использованием мелющих шаров и размольных стаканов из твердого сплава WC-Co. Твердофазный синтез WC из компактированных порошковых смесей проводился в высокотемпературной вакуумной печи Centorr LF-22-2000 при разных температурах синтеза в вакууме $\sim 10^{-2}$ Па с выдержкой 1 ч. После синтеза плотные цилиндрические образцы перетирались в порошок, который анализировался с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и химического анализа на содержание общего и свободного углерода.

Благодаря механоактивации порошковой смеси (W+C) удалось синтезировать в вакууме при температуре 1200°C однофазный WC (рис.1) со следующими характеристиками: $C_{общ} = 6,16$ мас.%, $C_{своб}$ – не обнаружен; $D_{ср} = 0,3$ мкм, $D_{мин} = 0,2$ мкм, $D_{макс} = 0,7$ мкм. Из аналогичной по составу порошковой смеси без механоактивации и в тех же условиях синтеза образец получился многофазным, содержащем WC, W_2C и W.

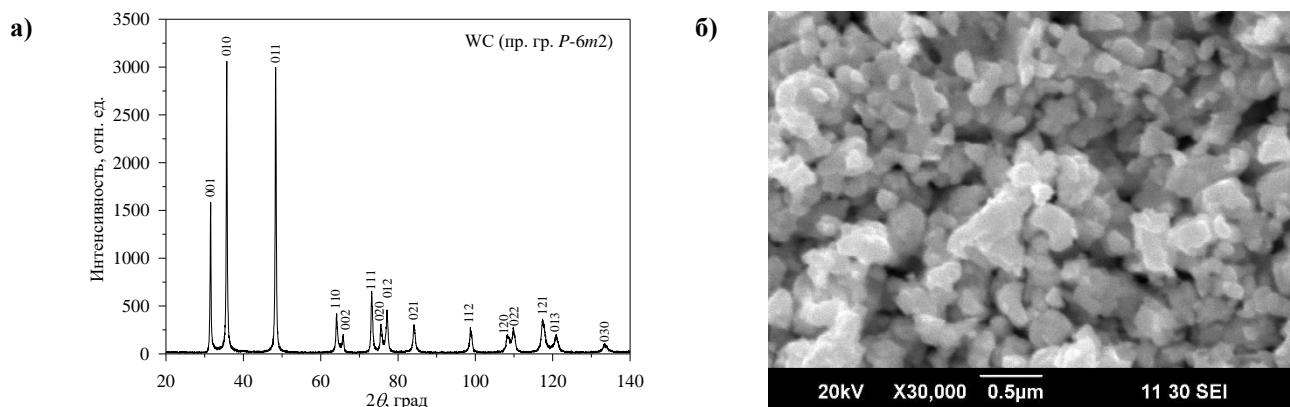


Рисунок 1 – Рентгенограмма (а) и СЭМ-изображение (б) порошка WC, синтезированного в вакууме при 1200°C из механоактивированной порошковой смеси W и C (сажа).

PR-9

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Fe}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$

Л. Н. Маскаева^{1,2}, А. В. Поздин¹, А. В. Бельцева¹

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира 19.

²Уральский институт ГПС МЧС России, 620022, Россия, Екатеринбург, ул. Мира 28.
E-mail: mln@ural.ru

Узкозонный PbS ($E_g \sim 0.4$ эВ) широко применяется в оптоэлектронике в качестве ИК фотодетекторов, датчиков, оптических переключателей, сенсоров. Для изменения оптических и функциональных свойств пленок PbS проводят легирование различными металлами (Ag^+ , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), играющими роль доноров или акцепторов, приводя к изменениям зонной структуры и появлению дополнительных примесных уровней. Легирование ионами Fe^{2+} представляет особый интерес, поскольку введение ионов железа может не только влиять на ширину запрещенной зоны PbS, но и привести к появлению ферромагнетизма, указывая на новый путь модификации свойств PbS. Кроме того, существует возможность изменения ширины запрещенной зоны PbS при формировании твердого раствора $\text{Fe}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, так как ширина запрещенной зоны в FeS (0,04 эВ), т. е. на порядок ниже, чем сульфида свинца.

Для определения концентрационной области совместного формирования сульфидов железа (II) и свинца был проведен расчет граничных условий образования в системах « $\text{PbAc}_2 - \text{FeCl}_2 - \text{NaAc} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ » и « $\text{PbAc}_2 - \text{FeCl}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ » (рис. 1) по предложенной в [1] методике.

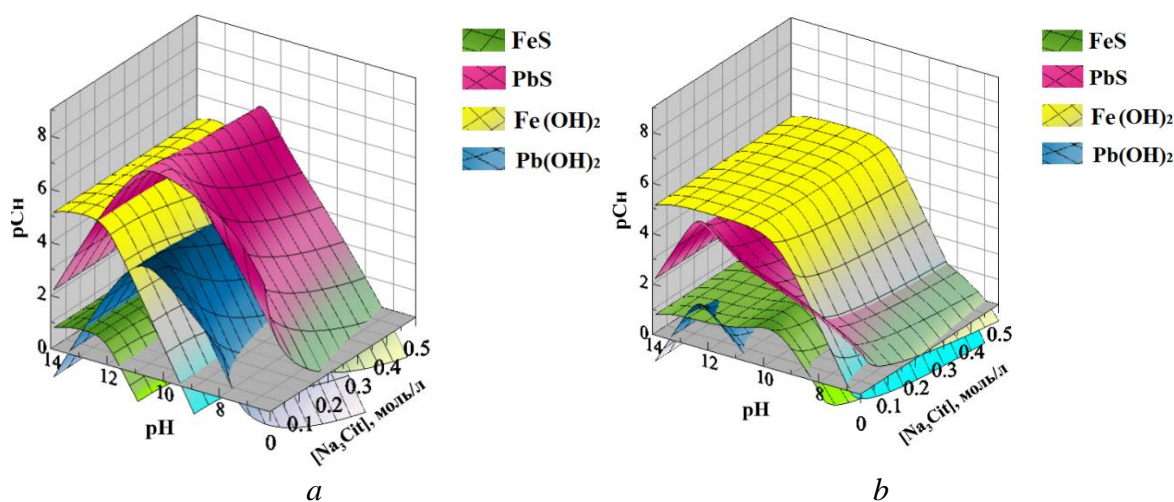


Рисунок 1 – Граничные условия образования твердых фаз PbS, FeS, Pb(OH)₂, Fe(OH)₂ в системах « $\text{PbAc}_2 - \text{FeCl}_2 - \text{NaAc} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ » и « $\text{PbAc}_2 - \text{FeCl}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ » от pH среды и концентрации лигандов: ацетат-ионов (а) и цитрат-ионов (б).

Концентрационные области образования твердого раствора $\text{Fe}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ расположены ниже плоскости, ответственной за образование FeS при pH = 11,5–13,5 (а) и pH = 8,5–14,0. (б). Однако в обеих системах существует вероятность образования примесных фаз Pb(OH)₂ и Fe(OH)₂.

Библиографический список

Маскаева Л.Н. Гидрохимическое осаждение тонких пленок халькогенидов металлов: учебник / Л.Н. Маскаева [и др.]. – Екатеринбург: Урал. ун-та, 2017. – 284 с.

PR-10

ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ PbMnS : ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМЛ. Н. Маскаева^{1,2}, А. В. Поздин¹, А. В. Бельцева¹, С. И. Цымбалова¹¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира 19.²Уральский институт ГПС МЧС России, 620022, Россия, Екатеринбург, ул. Мира 28.

E-mail: mln@ural.ru

Наноразмерный дизайн нанопорошков, нанопроволок, квантовых точек узкозонного кубического PbS за счет контролируемого включения легирующих примесей в виде ионов марганца Mn или получение твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ является областью фундаментальных исследований с большим потенциалом решения многочисленных прорывных технологий. Как легирование, так и образование твердых растворов позволяет изменять электронные, магнитные и фотофизические свойства PbS , расширяя области их приложения (создание фоновых кристаллов, химическое и биомолекулярное зондирование, субдифракционная визуализация) [1]. Особый интерес представляют метаматериалы на основе квантовых точек PbMnS , обладающих отрицательными значениями показателя преломления, диэлектрической проницаемости и проводимости, регулирование которых осуществляется за счет различного содержания легирующей примеси (Mn) в PbS [1]. Ни в одной публикации не упоминаются пленки PbS:Mn (PbMnS).

Для проведения целенаправленного синтеза тонких пленок полупроводникового соединения PbS:Mn , а также твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ в работе проведена термодинамическая оценка условий их образования в системе « $\text{PbAc}_2 - \text{MnCl}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ » по методике, предложенной в [2]. Стоит отметить, что невозможно избежать вхождения примесных фаз Pb(OH)_2 и Fe(OH)_2 в основные фазы PbS и MnS , образование которых происходит в интервале 10–14 и 11–13 соответственно. Процесс осаждения начинается с образования Mn(OH)_2 , затем формируются PbS , Pb(OH)_2 , MnS .

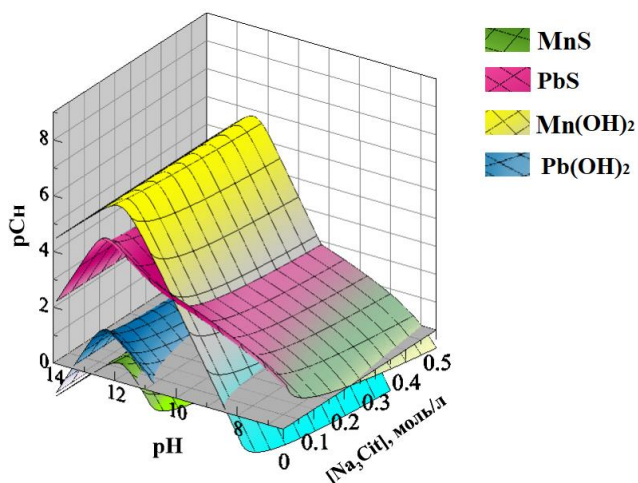


Рисунок 1 – Граничные условия образования твердых фаз PbS , MnS , Pb(OH)_2 , Mn(OH)_2 в системе « $\text{PbAc}_2 - \text{MnCl}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ » от pH среды и концентрации цитрат-ионов.

Библиографический список

1. Turyanska, L. Tuneable paramagnetic susceptibility and exciton g-factor in Mn-doped PbS colloidal nanocrystals / L.Turyanska, R.J.A. Hill, O. Makarovsky, F. Moro, A.N. Knott, O.J. Larkin, A. Patane, A. Meaney, P.C.M. Christianen, M.W. Fay, R.J. Curry// Nanoscale. 2014. Vol. 6. P. 8919–8925.
2. Маскаева Л.Н. Гидрохимическое осаждение тонких пленок халькогенидов металлов: учебник / Л.Н. Маскаева [и др.]. – Екатеринбург: Урал. ун-та, 2017. – 284 с.

PR-11

ЭКСТРАКЦИОННОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ЛАНТАНА ИЗ КОНЦЕНТРАТА РЗЭ

М. А. Берсенева, А. К. Юлдашбаева, Е. В. Кириллов, Е. В. Гордеев

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.*

E-mail: maryanaberseneva@mail.ru

Ввиду близости химических свойств редкоземельных элементов (РЗЭ), особую сложность представляет задача их разделения. Существуют различные методы для разделения лантана и РЗЭ, в том числе экстракционные методы¹. В рамках данной работы предложен вариант экстракционного выделения легкой группы РЗЭ с использованием в качестве экстрагента смеси ТФБ- Aliquat, с последующим выделением лантана методом реэкстракции. Степени извлечения РЗЭ смесью ТФБ-Aliquat, с соотношением концентрации индивидуальных компонентов 0,2 и 0,6 моль/л соответственно, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Степени извлечения РЗЭ смесью ТФБ-Aliquat

| Экстрагент | Степень извлечения, % | | | | | | | | | | |
|--------------------|-----------------------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | La | Ce | Pr | Nd | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Er | Yb |
| ТФБ0.2; Aliquat0.6 | 38,6 | 32,1 | 22,7 | 16,9 | 0,2 | 0,3 | 0,9 | 0,7 | 0,4 | 0,3 | 0,8 |

Из данных, приведенных в таблице 1, очевидно, что элементы легкой группы РЗЭ при проведении экстракции в 1 ступень переходят в органическую фазу, в то время как элементы средней и тяжелой группы РЗЭ практически не переходят в фазу экстрагента.

В качестве раствора реэкстракции можно использовать соль целевого элемента. В данном случае использовали раствор нитрата лантана концентрацией 100 г/л. При использовании в качестве раствора реэкстракции $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ лантан полностью заполняет собой емкость экстрагента и вытесняет остальные компоненты, которые переходят в водную фазу. Данные представлены в таблице 2. Органическую фазу, которая содержит в себе ионы лантана, перемешивают с раствором HNO_3 для реэкстракции лантана. Данные представлены в таблице 3.

Таблица 2 – Степень реэкстракции РЗЭ при использовании $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

| Концентрация $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, г/л | Степень извлечения, % | | | |
|--|-----------------------|------|-----|-----|
| | La | Ce | Pr | Nd |
| 100 | 2,3 | 99,7 | 100 | 100 |

Таблица 3 – Степень реэкстракции РЗЭ при использовании HNO_3

| Концентрация HNO_3 , моль/л | Степень извлечения, % | | | |
|---|-----------------------|------|----|----|
| | La | Ce | Pr | Nd |
| 5 | 100 | 0,02 | 0 | 0 |

Библиографический список

1. Луцкий Д. С. Экстракционное разделение лантаноидов цериевой группы олеиновой кислотой / Т. Е. Литвинова, Д. Э. Чиркст // Записки Горного института. – 2011. – № 189. – С. 303–306.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-33-90292).

PR-12**РЕАЛИЗАЦИЯ МОДЕЛИ НЕПРЕРЫВНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
НА БАЗЕ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА УрФУ**

М. А. Безматерных, И. С. Селезнева, М.В. Варакин, М. Н. Иванцова

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.*

E-mail: max6669@rambler.ru

Современный переход к новому типу цивилизации – информационному обществу предъявляет более высокие требования к интеллектуальному потенциалу специалистов и вызывает необходимость изменения системы образования.

Данный проект направлен на проведение прикладных научных исследований в сфере образования, молодежной и социальной политики в области образования, научно-методическое обеспечение совершенствования структуры и содержания уровневого профессионального образования. Цель проекта: создание инновационной образовательной программы подготовки бакалавров, магистров, аспирантов в области разработки, технологии получения и применения перспективных органических материалов, основанной на формировании комплекса общекультурных и профессиональных компетенций с широким привлечением обучающихся к проведению научных исследований и разработок.

В ходе работы нами спроектирована система подготовки высококвалифицированных кадров, объединяющая учебные кафедры нашего института и исследовательских лабораторий УрО РАН. Разработанные методы используются в учебном процессе и проведении научных исследований, внедрены в Химико-технологическом институте Уральского федерального университета имени первого Президента России Б. Н. Ельцина и в Институте органического синтеза УрО РАН. Реализация проекта на данном этапе позволила повысить качество образовательного и научно-исследовательского процессов за счет внедрения в учебный процесс новых знаний в области химии и материаловедения, полученных аспирантами, магистрантами и бакалаврами в ходе фундаментальных исследований. Кроме того, предложенная программа способствует закреплению в научной сфере и системе университета талантливой молодежи, владеющей современными технологиями и приемами инновационного профессионального обучения. В результате внедрения разработанной концепции и методологического подхода, лежащего в ее основе, привлечены к научно-исследовательской работе молодые ученые: студенты бакалавриата и магистратуры, аспиранты и молодые преподаватели.

В дальнейшем продолжение реализации проекта приведет к формированию учебно-научного кластера, интегрирующего возможности высшей школы и РАН, развитию гибкой уровневой (бакалавриат, магистратура, аспирантура) системы подготовки специалистов, способных к проведению практико-ориентированных, междисциплинарных фундаментальных исследований по актуальным направлениям создания перспективных материалов, их анализу, стандартизации и сертификации, разработке и реализации нанотехнологий в науке, медицине и производстве.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-00226

PR-13

**ОРГАНИЗАЦИЯ ПОДГОТОВКИ ВЫСОКОКВАЛИФИЦИРОВАННЫХ
КАДРОВ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ****М. А. Безматерных, И. С. Селезнева, М. В. Вараксин***Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.*

E-mail: max6669@rambler.ru

В настоящее время имеется острая необходимость в кадрах высокой квалификации, обладающих знаниями в области фармацевтической деятельности в сфере производства и обращения лекарственных средств, в соответствии с действующим законодательством Российской Федерации. Кроме того, данные специалисты должны владеть эффективными методами исследования свойств биологически активных соединений, лекарственных средств и быть способными на научной основе совершенствовать существующие производственные процессы и создавать новые средства и технологии, направленные на разработку, внедрение и контроль в сфере обращения лекарственных средств в соответствии с установленными требованиями в сфере здравоохранения. О необходимости подготовки специалистов, владеющих компетенциями как в различных технологических направлениях, связанных с разработкой и производством лекарственных средств, так и в сфере обращения ЛС, говорят многие крупнейшие фармацевтические компании, такие как «Р-Фарм», «Биокад».

В связи с этим в 2021–2022 учебном году в УрФУ в Химико-технологическом институте будет открыта новая образовательная программа специалитета по специальности 33.05.01 – Фармация, целью которой является предоставление образовательных услуг высшего качества, подготовка специалистов в области промышленной фармации и провизоров, обладающих компетенциями, соответствующими требованиям квалификационных характеристик ФГОС ВО¹ и профессиональных стандартов^{2–5}, и способных их реализовать в полном объеме в процессе своей профессиональной деятельности, конкурентоспособных как на российском, так и на международном рынках труда. Обучающиеся получают теоретическую подготовку по биологическим, химическим, фармацевтическим наукам, практическую – по разработке методов синтеза и технологий получения биологически активных соединений, осуществлению технического контроля производства и управления качеством фармацевтических препаратов. Предложенная программа подготовки кадров для фармацевтической промышленности построена по модульному типу и включает в себя большой блок дисциплин, связанных с формированием компетенций в области проектной деятельности. Проекты будут выполняться как в рамках научных грантов РНФ, РФФИ, государственных контрактов и ФЦП различного уровня, так и реальных заказов фармацевтических предприятий. В ходе реализации подготовки кадров по программе специалитета планируется использовать образовательные модули ведущих фармацевтических компаний, таких как «Международная инновационная биотехнологическая компания полного цикла BIOCAD», компания «Р-Фарм» (заключены долгосрочные соглашения о сотрудничестве), «Завод Медсинтез» (г. Новоуральск).

Учебный процесс обеспечен высококвалифицированным профессорско-преподавательским составом – 10 докторов наук, 25 кандидатов (химических, фармацевтических, медицинских) наук, необходимыми источниками учебной и научной информации, Лаборатории ХТИ оснащены современными исследовательскими установками для доклинических испытаний лекарственных средств – фармакологических, токсикологических, микробиологических; сроков годности и стабилизации ЛС; определения биоэквивалентности и биодоступности. Кроме того, в ХТИ имеются исследовательские и технологические лаборатории, оснащенные современным оборудованием и материалами. Для учебного процесса используется также уникальное оборудование совместной лаборатории – Института органического синтеза УрО РАН, а также приборная база Центра коллективного пользования УрО РАН.

Особенностью дисциплин запланированных модулей новой образовательной программы является их практикоориентированность, нацеленность на профессиональную деятельность обучающегося, его профессиональную и социальную активность. Применение активных форм обучения, тренинговых технологий позволит студентам приобрести конкретные компетенции, необходимые для успешной карьеры в любой области профессиональной деятельности.

Библиографический список

1. Федеральный государственный образовательный стандарт высшего образования – специалитет по специальности 33.05.01 Фармация, актуализированный на основе профессиональных стандартов, утвержденный приказом Минобрнауки России от 27 марта 2018 г. № 219.
2. Профессиональный стандарт (02.010) «Специалист по промышленной фармации в области исследований лекарственных средств», утвержден приказом Министерства Труда и социальной защиты РФ от 22 мая 2017 г. № 432н (зарегистрирован Министерством юстиции РФ 27 июня 2017 г, регистрационный № 47554).
3. Профессиональный стандарт (02.012) «Специалист в области управления фармацевтической деятельностью», утвержден приказом Министерства Труда и социальной защиты РФ от 22 мая 2017 г. № 428н (зарегистрирован Министерством юстиции РФ 06 июня 2017 г, регистрационный № 46967).
4. Профессиональный стандарт (02.016) «Специалист по промышленной фармации в области производства лекарственных средств», утвержден приказом Министерства Труда и социальной защиты РФ от 22 мая 2017 г. № 430н (зарегистрирован Министерством юстиции РФ 06 июня 2017 г, регистрационный № 46966).
5. Профессиональный стандарт (26.020) «Специалист по технологии производства наноструктурированных лекарственных средств» утвержден приказом Министерства Труда и социальной защиты РФ от 30 августа 2019 г. № 597н (зарегистрирован Министерством юстиции РФ 24 сентября 2019 г, регистрационный № 56036).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-00226

PR-14

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ZnS
ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМА. И. Жданова¹, А. Н. Беззаботнова¹, Л. Н. Маскаева^{1,2}¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19.²Уральский институт ГПС МЧС России, 620022, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 28.
E-mail: bezzabotnova009@gmail.com

Сульфид цинка ZnS – широкозонный (3,68 эВ) полупроводник группы A^{II}B^{VI}. Благодаря уникальным оптическим свойствам, в частности, высокой пропускной способности в широком интервале длин волн и низкому коэффициенту отражения, привлекает повышенное внимание исследователей. Тонкопленочный ZnS применяется в качестве антиотражающих покрытий солнечных элементов на основе кремния, базовых слоев тонкопленочных электролюминесцентных приборов (световых панелей, табло, мнемонических схем, твердотельных экранов), нетоксических слоев оптических окон для пленочных фотоэлементов на основе соединений CuInSe₂, CuIn_{1-x}Ga_xSe₂. Несмотря на множество физических и химических методов, наиболее перспективным для получения пленок ZnS является химическое осаждение из водных сред, так как оно не требует дорогостоящего оборудования, высоких давлений и температур.

Целью настоящей работы являлось прогнозирование условий химического осаждения путем анализа ионных равновесий в реакционной смеси «Zn²⁺–NH₃–N₂H₄CS» и термодинамической оценки граничных условий образования основной и примесных фаз (ZnS, Zn(OH)₂, ZnCN₂) (рис. 1) по предложенной в [1] методике.

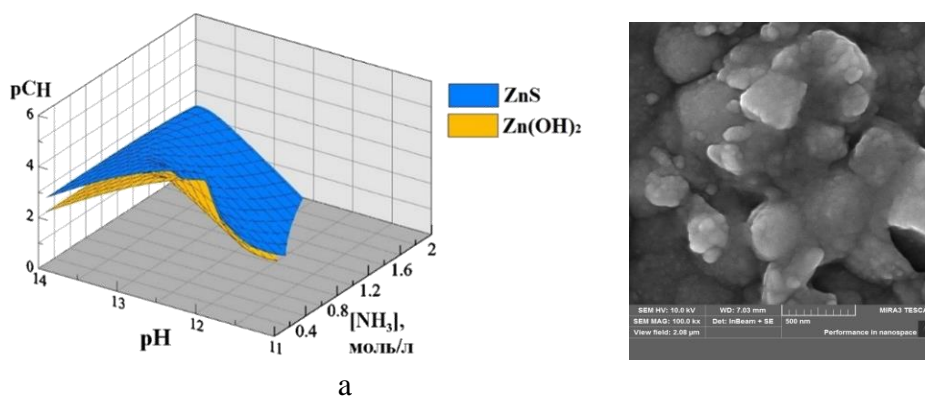


Рисунок 1 – Граничные условия образования фаз ZnS, Zn(OH)₂ в системе «Zn²⁺–NH₃–N₂H₄CS» от pH среды и концентрации лиганда (а) и микроизображение пленки (б)

Расчеты показали, что необходимых условий для образования фазы цианамид ZnCN₂ в изучаемой реакционной смеси не создается. Наиболее благоприятным условием для осаждения твердой фазы ZnS без примеси гидроксида цинка является диапазон pH от 12 до 14. В настоящей работе химическое осаждение пленки сульфида цинка проведено в установленной расчетом области концентраций компонентов реакционной смеси при pH~12 (рис.1. б).

Библиографический список

1. Марков В.Ф. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент / В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, П.Н. Иванов – Екатеринбург: УрО РАН. – 2006. – 218 с.

Работа поддержана грантом РФФИ 20-48-660041p_a.

PR-15

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ХАЛЬКОГЕНИЗАТОРА НА ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ Cu_xS

П. С. Богатова¹, Н. С. Кожевникова^{1,2}, Л. Н. Маскаева^{1,3}

¹ Уральский федеральный университет, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

² Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

³ Уральский институт ГПС МЧС России, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22

E-mail: polina.bogatova.me@gmail.com

Сульфид меди (Cu_xS) широко используется в различных областях техники благодаря своим выдающимся оптическим, электрическим, физическим и химическим свойствам. Одно из важнейших свойств сульфида меди – его ширина запрещенной зоны, варьирующаяся от 1,2 до 2,5 эВ. Данная характеристика зависит от стехиометрического состава Cu_xS ($x = 1-2$), благодаря чему сульфид меди широко используется в солнечных элементах. Сульфид меди является перспективным материалом для фотосенсоров, которые широко применяются в различных электронных устройствах. Кроме того, Cu_xS является экономичным и экологичным материалом.

Химическое осаждение является одним из самых простых и недорогих методов получения сульфида металла. Кроме того, метод гидрохимического осаждения позволяет влиять на скорость роста, структуру, химический состав и физические свойства получаемых пленок с помощью варьирования параметров системы.

При получении Cu_xS в состав реакционной смеси входит соль меди, например хлорид, в качестве халькогенизатора тиомочевина, тиоацетамид или тиосульфат натрия, а также винная кислота в качестве комплексообразователя.

Результаты расчета граничных условий образования сульфидов и гидроксидов меди (I), (II) представлены на рис. 1. Расчеты были проведены по методике, предложенной кафедрой физической и коллоидной химии УрФУ. Расчеты проводились для осаждения из следующих систем: « $\text{CuCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 - \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ », « $\text{CuCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 - \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} - \text{CH}_3\text{CSNH}_2$ » и « $\text{CuCl}_2 - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 - \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CN}$ ». Области концентраций, заключенные между плоскостями, характеризующими условия образования CuS и Cu_2S (зеленые) и плоскостями, характеризующими условия образования гидроксидов меди CuOH , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (серые) и цианамидов меди Cu_2CN_2 , CuCN_2 соответствуют прогнозируемому формированию твердой фазы сульфида меди без включения примесной фазы.

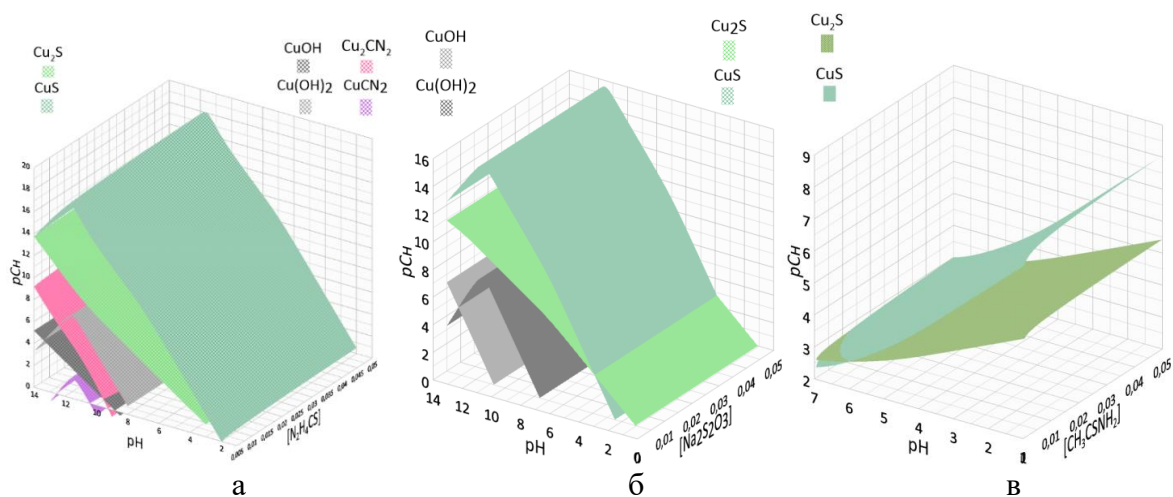


Рисунок 1 – Граничные условия образования твердых фаз Cu_xS , $\text{Cu}(\text{OH})$ и CuCN_2 от pH среды и концентраций $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ (а), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (б), CH_3CSNH_2 (в)

PR-16**ПРЕПОДАВАНИЕ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ: РАЗРАБОТКА
И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО КУРСА ПО ДИСЦИПЛИНЕ****Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Т. А. Алексеева**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: estepa1@yandex.ru*

Создан электронный курс (ЭК) «Физическая химия» на основе СЭО «Гиперметод» для бакалавров очной формы обучения химико-технологического института УрФУ (180 человек в 2019 г). Разработанный ЭК относится к смешанным (гибридным) курсам, который сочетает в себе аудиторную работу студентов на лекциях и лабораторных работах и работу в СЭО «Гиперметод» по выполнению учебных заданий. Выбор модели курса обусловлен как спецификой учебной дисциплины, так и особенностями содержанием учебного плана дисциплины. На электронное обучение вынесена большая часть курса – выполнение 4 расчетных работ по физической химии, содержащих от 2 до 4 задач. Предусмотрено произвольное изменение номера варианта для каждого студента, всего 20–22 варианта по одной задаче.

1. Информация о курсе открыта и доступна.

2. Открыты и доступны все учебные материалы: конспекты лекций, ЭОР по теме дисциплины и т. Д. Для самоконтроля, подготовки к промежуточному контролю по дисциплине в ЭК включены контрольные вопросы и тесты.

3. Структурированные по разделам рабочей программы учебные задания имеют критерии оценивания, список литературы. К учебным заданиям в случае необходимости могут быть прикреплены ссылки на справочные материалы и примеры решения. Учебные задания изменяются примерно на 25% каждый.

4. Студенты могут представить свои работы в удобной для них форме и удобное время.

5. Через функции меню «статистика изучения материалов» и «ведомость результатов» легко проводить контроль и мониторинг учебных достижений.

6. Степень удовлетворенности обучаемых при изучении дисциплины довольно высока. С точки зрения преподавателей значительно повысилась активность студентов при сдаче задач расчетных работ по сравнению с классическим способом работы над дисциплиной.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-48-660041p_a

PR-17

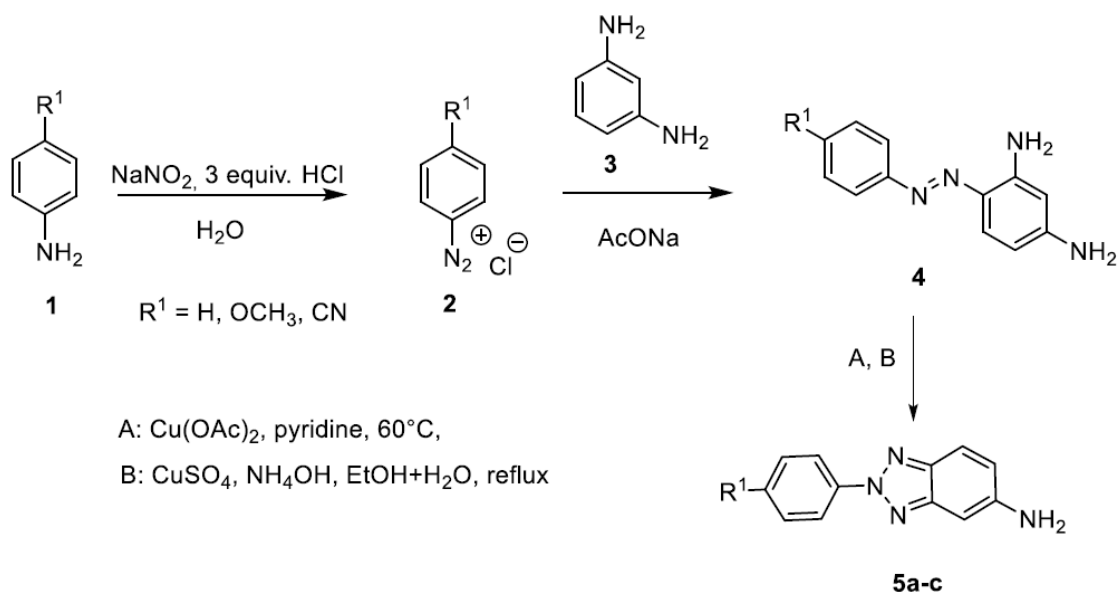
СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОБЕНЗОТРИАЗОЛОВ

В. В. Черненко, А. А. Гагарин, Н. П. Бельская

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: vipchek.v@mail.ru

Бензотриазолы относятся к классу гетероароматических соединений, в молекуле которых аннелированы бензольный и триазольный циклы. Таутомерия триазольного цикла определяет существование 1-замещенных 1Н-бензотриазола и 2-замещенных 2Н-бензотриазола, методы синтеза и области использования которых значительно различаются. 2-Арил-2Н-бензотриазолы обладают интенсивной люминесценцией [1], характеризуются высокой устойчивостью к химическим воздействиям и ультрафиолетовому облучению [1-2].

Мы получили серию бензотриазолов **5a-c** окислительной циклизацией арилазобензол-1,3-диаминов **4** в присутствии $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ или CuSO_4 и изучили особенности их структуры с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии.



Фотофизические свойства соединений **5a-c** были исследованы с помощью UV-VIS и флуоресцентной спектроскопии. Полученные результаты показали, что растворы бензотриазолов **5a-c** обладают интенсивной голубой флуоресценцией с квантовым выходом (69–71%).

Библиографический список

1. Красовицкий Б. М. Органические люминофоры / Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин. – Москва: Химия, 1984. – 334 с.
2. Sustic A. Functional polymers 60. Chemical structure/ultraviolet spectrum relationship of 2 (2-hydroxyphenyl) 2H-benzotriazoles: synthesis of novel 2 (2-hydroxyphenyl) 2H-benzotriazoles / A. Sustic, O. Vogl // Polymer. – 1995. – Vol. 36, Iss. 17. – 3401–3408.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 20-13-00089.

PR-18

СИНТЕЗ N,S-ГЕТЕРОАЦЕНОВ НА ОСНОВЕ
ДИТИЕНО[3,2-*b*:2',3'-*d*]ТИОФЕНА

Н. С. Демина^{1,2}, П. Э. Баянкина², Р. А. Иргашев^{1,2}, Г. Л. Русинов^{1,2}

¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22.

²Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: n.s.demina@urfu.ru

Производные π-избыточных гетероаценов, имеющие в своем составе кольца пиррола и тиофена, нашли широкое применение в качестве полупроводников р-типа, поскольку они демонстрируют высокую подвижность носителей заряда, а также более устойчивы к условиям окружающей среды по сравнению с их полностью углеродными аналогами.

Так, ранее нами было показано, что бензо[4'',5'']тиено[2'',3'':4',5']тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индол обладает хорошей подвижностью носителей заряда [1] и может быть использован в качестве полупроводникового слоя в различных оптоэлектронных устройствах, однако описанная ранее методика его получения давала продукт с маленьким выходом [2].

Нами был предложен альтернативный способ построения фрагмента дитиено[3,2-*b*:2',3'-*d*]тиофена, а также N,S-гетероаценов на его основе. Так, 3-хлортиофен-2-карбонитрил **2** получают из кетонов **1** [2] путем их последовательной обработки реагентом Вильсмейера и солянокислым гидроксиламином. Далее нитрилы **2** вовлекают в реакцию Фиссельмана с получением соответствующих метил 3-аминотиофен-2-карбоксилатов **3**. Эфиры **3** омыляют с последующим декарбоксилированием до соответствующих 3-аминотиофенов, которые без выделения вовлекаются в реакцию с арилгидразинами с образованием желаемых N,S-гетероаценов **4** в соответствии с методом синтеза индолов по Фишеру.

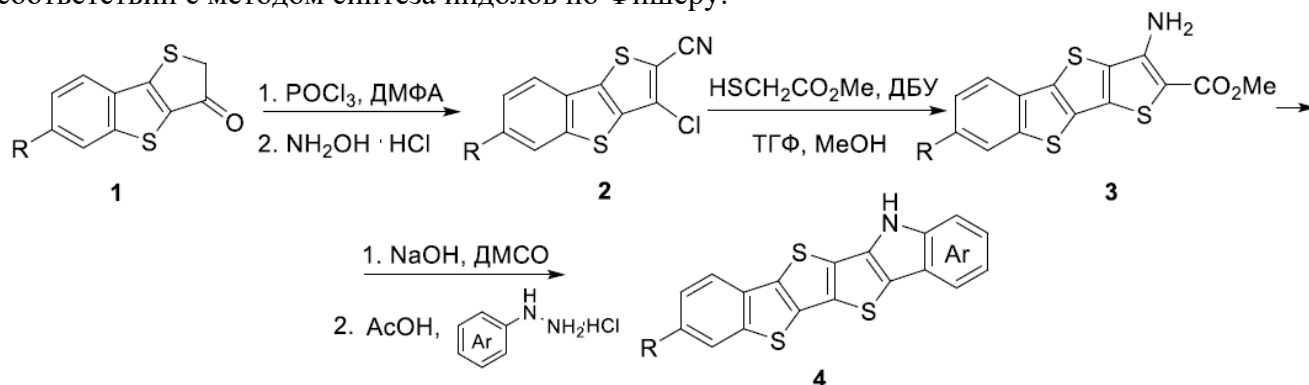


Рисунок 1 – Получение 12*H*-бензо[4'',5'']тиено[2'',3'':4',5']тиено[2',3':4,5]тиено[3,2-*b*]индолов **4**

Библиографический список

1. Benzo[*b*]selenophene/thieno[3,2-*b*]indole-Based N,S,Se-Heteroacenes for Hole-Transporting Layers / N. S. Demina, N. A. Rasputin, R. A. Irgashev [et al.] // ACS Omega – 2020. – Iss. 5. – P. 9377–9383.
2. Construction of Heteroacenes with Fused Thiophene and Pyrrole Rings via the Fischer Indolization Reaction / R. A. Irgashev, A. A. Karmatsky, G. L. Rusinov [et al.] // Org. Lett. – 2016. – Vol. 18, № 4. – P. 804–807.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-33-20083.

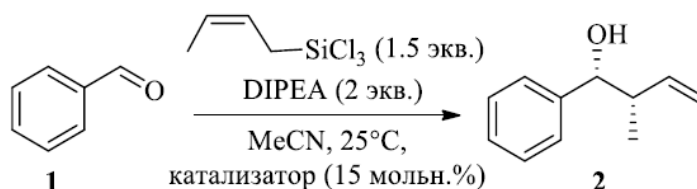
PR-19

**АСИММЕТРИЧЕСКОЕ КРОТИЛИРОВАНИЕ АЛЬДЕГИДОВ,
КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ПРОИЗВОДНЫМИ АМИНОКИСЛОТ****Е. И. Денисова, С. А. Шипиловских, А. Е. Рубцов**

*Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990,
Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
E-mail: denisova@psu.ru*

В современной органической химии катализ является одним из наиболее исследуемых и важных направлений. Прямой каталитический синтез некоторых классов соединений является сложной задачей. В настоящее время разработано несколько методов, практичность которых компенсируется использованием дорогих и высокотоксичных реагентов, потребностью в чрезвычайно низких температурах и сложностью многостадийного синтеза катализаторов [1, 2].

В данной работе описанные проблемы были решены путем разработки серии катализаторов на основе аминокислот. Каталитическая способность полученных соединений была продемонстрирована в реакции кротилирования на примере бензальдегида.

**Библиографический список**

1. Catalytic Asymmetric Crotylation of Aldehydes: Application in Total Synthesis of (–)-Elisabethadione / Dr. P.S. O'Hora, Dr. C.A. Incerti-Pradillos, Dr. M.A. Kabeshov [et al.] // Chemistry. – 2015. – Iss. 12. – P. 4551–4555.
2. Synthetically amenable amide derivatives of tosylated amino acids as organocatalysts for enantioselective allylation of aldehydes: computational rationale for enantioselectivity / D. Ghosh, D. Sahu, S. Saravanan [et al.] // Organic & Biomolecular Chemistry. – 2013. – Iss. 11. – P. 3451–3460.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-43-590023

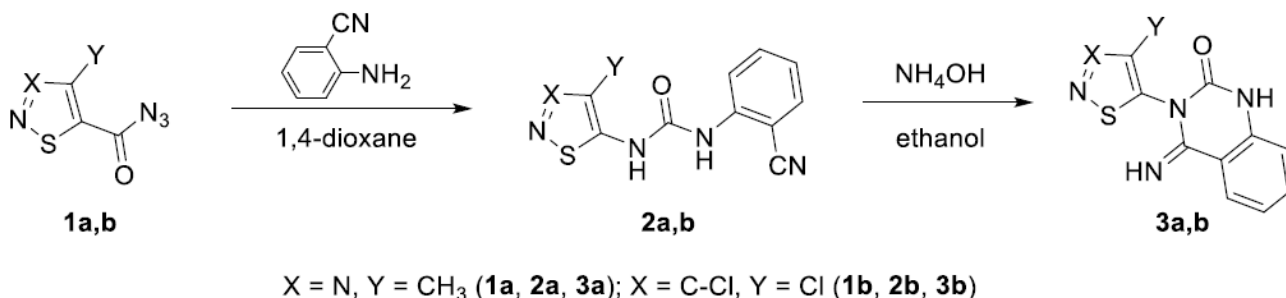
PR-20

**СИНТЕЗ НОВЫХ 3,4-ДИГИДРОХИНАЗОЛИН-2(1H)-ОНОВ
ЦИКЛИЗАЦИЕЙ 1-(2-ЦИАНОФЕНИЛ)-3-(ГЕТЕРИЛ)МОЧЕВИН****К. Д. Дунаева¹, В. И. Баландина¹, Т. А. Калинина¹, К. Л. Обыденнов¹, Т. В. Глухарева^{1,2}**¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22.

E-mail: t.a.kalinina@urfu.ru

В ряду синтетических стимуляторов системной устойчивости растений к фитопатогенам высокой эффективностью отличаются *N*-арилкарбоксамидные производные 1,2,3-тиадиазола и 3,4-дихлоризотиазола. Это такие элиситоры, как тиадинил, изотианил и метиадинил¹. Уреидопроизводное 1,2,3-тиадиазола – тидазурон – является синтетическим регулятором роста растений². В свою очередь хиназолиноны проявляют широкий спектр биологических свойств, в том числе антибактериальные и фунгицидные³.

С целью получения соединений с двойной функциональностью, обладающих в отношении растений двойным защитным действием: антимикробным и элиситорным, нами были синтезированы новые 3,4-дигидрохиназолин-2(1H)-оны, содержащие 1,2,3-тиадиазольный и изотиазольный заместители.



Синтез неописанных ранее гетероциклических мочевин **2a,b** был осуществлен реакцией ацилазидов **1a,b** с 2-аминобензонитрилом^{4,5}. Циклизация соединений **2a,b** протекала в спирте в присутствии избытка гидроксида аммония. В спектрах ЯМР ¹H полученных 3,4-дигидрохиназолин-2(1H)-онов **3a,b** наблюдается сдвиг сигналов протонов при атомах азота в область более сильного поля по сравнению с сигналами протонов уреидо-группы мочевин **2a,b**. В ИК-спектрах хиназолинонов исчезает полоса поглощения нитрильной группы при 2230 см⁻¹, присутствующая в спектрах мочевин.

Для синтезированных соединений планируется исследовать биологическую активность в отношении фитопатогенных грибов и бактерий, а также испытать их элиситорные и росторегулирующие свойства.

Библиографический список

1. Synthetic plant defense elicitors / Y. Bektas, T. Eulgem // *Frontiers in Plant Science*. – 2015. – Vol. 5. – P. 804.
2. Thidiazuron: a multi-dimensional plant growth regulator / B. Guo, B. H. Abbasi, A. Zeb [et al.] // *African journal of biotechnology*. – 2011. – Vol. 10 – Iss. 45. – P. 8984–9000.
3. Synthesis and biological activities of novel quinazolinone derivatives containing a 1,2,4-triazolylthioether moiety / B.-R. Yan, X.-Y. Lv, H. Du [et al.] // *Chemical Papers*. – 2016. – Vol. 70, Iss. 7. – P. 983–993.
4. 1,2,3-Thiadiazolyl isocyanates in the synthesis of biologically active compounds. Study of the cytotoxic activity of N-(4-methyl-1,2,3-thiadiazolyl-5-yl)-N'-(4-methylphenyl)Urea / T. A. Kalinina, Y. S. Shakhmina, T. V. Glukhareva [et al.] // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 2014. – Vol. 50, Iss. 7. – P. 1039–1046.

PR-21

INTENSIFICATION OF MASS TRANSFER WITH CHEMICAL REACTION IN CONDITIONS OF INTERFACIAL CONVECTION FOR SPRAY EXTRACTORS

S. A. Ermakov,¹ A. A. Ermakov,¹ E. A. Shevchenko¹

¹*Ural Federal University of the first President of Russia B. N. Yeltsin. 19 Mira St, Yekaterinburg, 620002, Russia.*

E-mail: ermakov836@yandex.ru

Abstract. Studies of mass transfer with a chemical reaction through a spherical interface on a single drop have shown a significant effect of spontaneous interfacial convection on the mass transfer rate.¹

Mass transfer with chemical reaction was investigated in the system sodium hydroxide aqueous solution (continuous phase) / butyric acid (transferred component) / carbon tetrachloride (dispersed phase) in spray extractors. It was shown that chemo capillary instability reduces the height of transfer unit significantly. Conditions of beginning of spontaneous interfacial convection when drops move constrainedly were found.

Table 1. Effect of the initial concentration of the transferred substance on the value of VEP in the spray column (system carbon tetrachloride + butyric acid – aqueous solution of sodium hydroxide)

| $C_0, \text{ kmole/m}^3$ | The amount of substance transferred in the interfacial instability mode, % | The amount of substance transferred in the "diffusion" mode, % | VEP_{smc} ($K_M = K_{cp}$), m | $VEP_{\text{diff.}}$ ($K_M = K_D$), m | $VEP_{\text{gen,}}$ m |
|--------------------------|--|--|--|---|--------------------------|
| 0,099 | 49,49 | 50,51 | 1,08 | 13,62 | 7,41 |
| 0,302 | 33,86 | 66,14 | 0,67 | 2,73 | 2,03 |
| 0,501 | 58,08 | 41,92 | 0,55 | 1,92 | 1,12 |
| 0,990 | 71,72 | 28,28 | 0,50 | 2,40 | 1,04 |

References

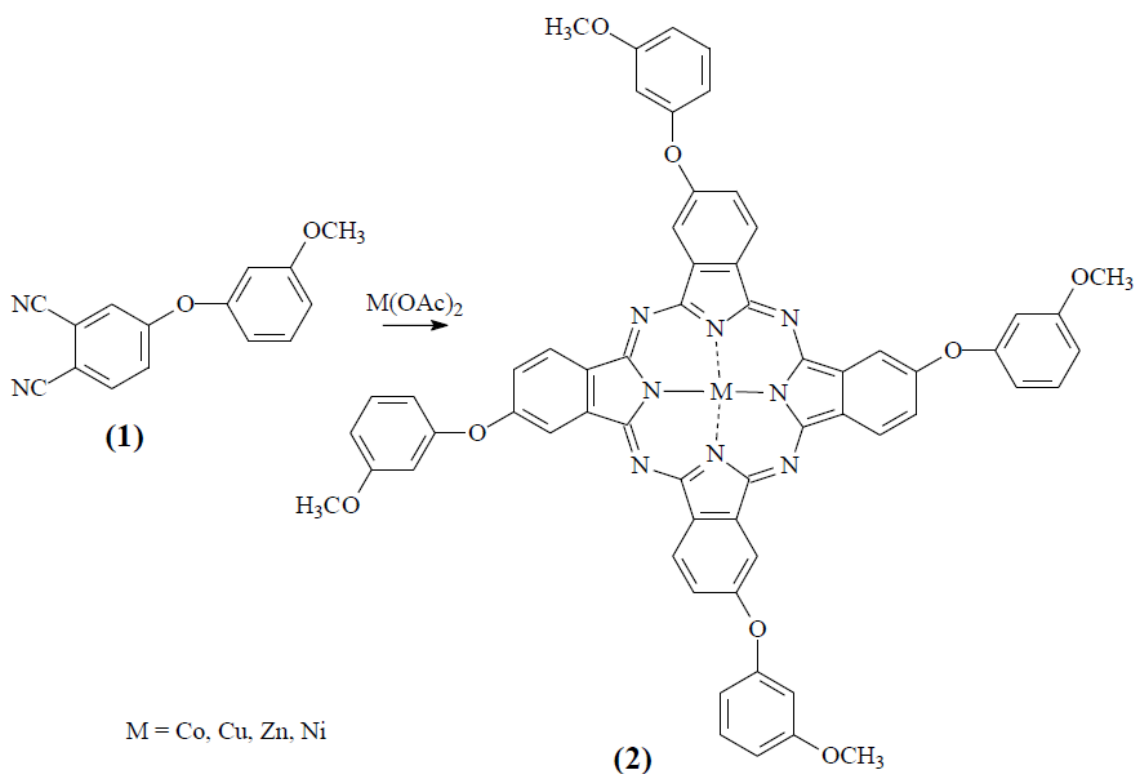
1. Treybal, R. E. Liquid mining : Pro. from english / Post. d-r tech. S. Z. Kagan, – Moscow: Chemistry, 1966, – 724 P.

PR-22

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕТРА 4-(3-МЕТОКСИ)ФЕНОКСИФТАЛОЦИАНИНОВ**А. Е. Федотова, В. Е. Майзлиш, Т. В. Тихомирова**

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия,
Ивановская обл., г. Иваново, просп. Шереметевский, 7
E-mail: nastyna_25.05@mail.ru*

Металлокомплексы замещенных фталоцианинов широко используются в различных областях науки и техники, в том числе в медицине. Данная работа посвящена синтезу и изучению спектральных свойств тетра 4-(3-метокси)феноксифталоцианинов.



Синтез тетра 4-(3-метокси)феноксифталоцианинов осуществляли нитрильным методом путем взаимодействия (3-метокси)феноксифталонитрила (1) с ацетатами кобальта, меди, цинка и никеля при температуре 170–185°C. Очистку целевых фталоцианинов проводили колоночной хроматографией на силикагеле М60 хлороформом. Подтверждение состава и структуры синтезированных соединений (2) осуществляли с привлечением масс-спектрометрии, ИК и электронной спектроскопии, элементного анализа. Полученные фталоцианины обладают растворимостью в органических растворителях, таких как хлороформ, ацетон, ДМФА, хлористый метилен, бензол и др.

Благодаря наличию хорошей растворимости синтезированных фталоцианинов в органических растворителях были изучены их спектральные свойства. Анализируя характер электронных спектров поглощения комплексов (2), можно предполагать, что они в растворе находятся преимущественно в мономерной форме.

ЭТИЛ ТРИФТОРПИРУВАТ В ОДНОРЕАКТОРНЫХ РЕАКЦИЯХ С АЦЕТОНОМ И ДИНУКЛЕОФИЛАМИ

М. В. Горяева¹, О. А. Фефелова², Я. В. Бургарт¹, В. И. Салоутин¹

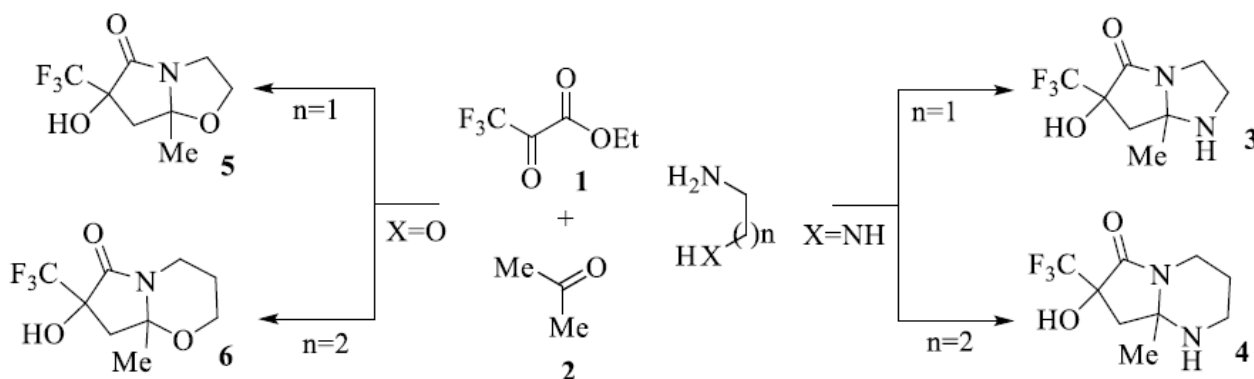
¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, 620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20.

²Институт естественных наук и математики УРФУ, 620026, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, 48

E-mail: kisskiss051099@gmail.com

Ранее нашей группой была обнаружена новая трехкомпонентная циклизация полифторалкил-3-оксоэфиров, метилкетонов с 1,2-ди- и мононуклеофилами¹⁻³.

В настоящей работе показано, что в найденную реакцию в качестве оксоэфирной компоненты можно вводить не только полифторалкил-3-оксоэфиры, но и этил трифторпируват **1**. Так, в результате его циклизации с ацетоном **2** и 1,2-этандиамином и 1,3-пропандиамином синтезированы гексагидро-5*H*-пирроло[1,2-*a*]имидазол-5-он **3** и гексагидропирроло[1,2-*a*]пиримидин-6(2*H*)-он **4**, соответственно. Использование в этих реакциях 1,2- и 1,3-аминоспиртов позволило получить тетрагидро-2*H*-пирроло[2,1-*b*][1,3]оксазин-6(7*H*)-он **5** и тетрагидропирроло[2,1-*b*][1,3]оксазол-5(6*H*)-он **6**.



Установлено, что реакции этил трифторпирувата **1** с ацетоном **2** и диаминами протекают диастереоселективно с образованием одного диастереомера, тогда как аналогичные превращения с аминспиртами приводят к образованию смеси двух диастереомеров.

Структура всех синтезированных соединений подтверждена методами ИК, ЯМР ¹H, ¹⁹F, ¹³C спектроскопии и масс-спектрами высокого разрешения.

Библиографический список

1. Three-component synthesis of 7-hydroxy-7-polyfluoro-alkylhexahydroimidazo[1,2-*a*]pyridin-5(1*H*)-ones / M.V. Goryaeva, Ya.V. Burgart, Yu.S. Kudyakova [et al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2015. – P. 6306.
2. Autocatalyzed three-component cyclization of polyfluoroalkyl-3-oxo esters, methyl ketones and alkyl amines: a novel approach to 3-alkylamino-5-hydroxy-5-polyfluoroalkylcyclohex-2-en-1-ones / M.V. Goryaeva, S.O. Kushch, O.G. Khudina [et al.] // Org. Biomol. Chem. – 2019. – V. 17. – P. 4273.
3. Competitive ways for three-component cyclization of polyfluoroalkyl-3-oxo esters, methyl ketones and amino alcohols / V. I. Saloutin, M. V. Goryaeva, S. O. Kushch [et al.], Pure Appl. Chem. – 2020. – V. 92. – P. 1265.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания АААА-А19-119011790134-1.

PR-24

ПРЯМАЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ В СИНТЕЗЕ НОВЫХ БОР-ОБОГАЩЕННЫХ АГЕНТОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ

Е. И. Фомина¹, Л. А. Смышляева^{1,2}, М. В. Вараксин^{1,2}, Р. Ф. Фатыхов¹, И. А. Халымбаджа^{1,2},
В. Н. Чарушин^{1,2}, О. Н. Чупахин^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19;

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского,
620041 Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22.
E-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Азагетероциклические производные карборанов привлекают значительный интерес исследователей в области медицинской химии благодаря уникальным структурным и физико-химическим свойствам, что открывает широкие возможности для их практического применения в качестве агентов для бор-нейтрон-захватной терапии злокачественных новообразований, агонистов и антагонистов биологических мишеней, а также агентов для визуализации опухолей.

Одним из перспективных подходов для конструирования азагетероциклических производных карборана является методология прямой С-Н функционализации. Ранее нами был разработан универсальный однореакторный атом-экономический синтетический подход, основанный на прямой функционализации ароматических и неароматических N-оксидов фрагментом карбораниллития, выступающего в качестве нуклеофильного реагента. Данный подход позволяет синтезировать разнообразные азинилкарбораны, дигидрофталазинилкарбораны, имидазолилкарбораны и их N-оксид содержащие аналоги с хорошими выходами¹.

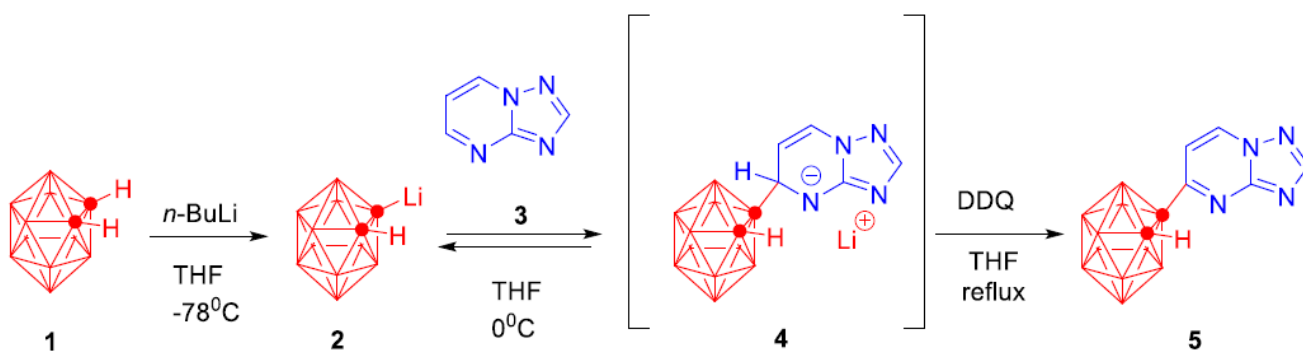


Схема 1 – Синтез карборан-содержащего производного триазолопиримидина

В настоящем исследовании было показано, что данный синтетический прием позволяет получить ранее неизвестные бор-обогащенные триазолопиримидины. Так, было установлено, что [1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин **3** вступает в реакцию нуклеофильного замещения водорода (S_N^H) под действием карбораниллития **2**, генерируемого *in situ* и выступающего в качестве нуклеофильного реагента, в присутствии DDQ в качестве окислителя (схема 1).

Библиографический список

1. Azaheterocyclic Derivatives of ortho-Carborane: Synthetic Strategies and Application Opportunities / L. A. Smyshliaeva, M. V. Varaksin, V. N. Charushin [et al.] // Synthesis. – 2020. – Vol. 52. – P. 337–352.

Исследование проводилось при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2020-777)

PR-25

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЗОЛО[5,1-С][1,2,4]ТРИАЗИНОВ – ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ИНГИБИТОРОВ КАЗЕИНКИНАЗЫ 2

**Е. А. Фоос¹, И. М. Сапожникова¹, И. И. Буторин¹, В. Л. Русинов¹, А. А. Спасов²,
Д. А. Бабков²**

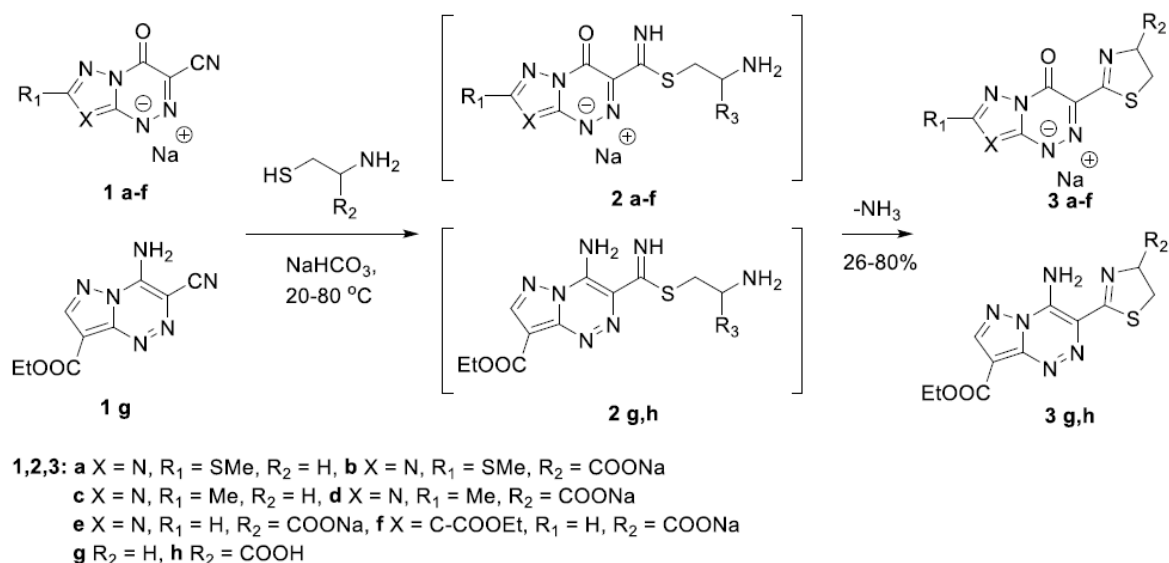
¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;

²Волгоградский медицинский университет,
400131, Российская Федерация, г. Волгоград, пл. Павших Борцов, 1.

E-mail: ekaterina.foos@gmail.com

Казеинкиназа 2 (СК2) является высококонсервативной серин/треониновой протеинкиназой, отвечающей за пролиферацию, рост, дифференцировку и жизнеспособность клеток. Повышенная экспрессия и активность СК2 в опухолевых клетках и отличные от других протеинкиназ свойства делают этот фермент перспективной мишенью для химиотерапии различных видов рака¹.

В данной работе взаимодействием цианопроизводных азоло[5,1-с][1,2,4]триазинов **1a-g** с L-цистеином и цистеамином в щелочной среде нами были получены тиазолиновые производные **3a-h**, промежуточно образующиеся тиаомиды **2a-h** не были выделены.



Молекулярный докинг полученных соединений показал достаточно хорошую аффинность казеинкиназы 2 к ним. В исследованиях *in vitro* соединение **3e** проявило умеренную ингибирующую активность в концентрации 50 мкМ.

Библиографический список

1. Small molecule modulators targeting protein kinase CK1 and CK2 / Qiao Yuting, Chen Tingkai, Yang Hongyu [et al.] // Eur. J. Med. Chem. – 2019. – Vol. 181. – 111581.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEUZ-2020-0058 (H687.42Б.223/20).

PR-26

ЦИТОТОКСИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ СЕРЕБРА

Е. А. Горбунова¹, М. Н. Горбунова², Т. Д. Батуева², А. О. Воронина²¹ФГБОУ ВО ПГМУ им. академика Е. А. Вагнера Минздрава России,
614000, Россия, Пермь, ул. Петропавловская, 26²«ИТХ УрО РАН», 614013, Россия, Пермь, ул. Королева, 3
E-mail: energy-kate@yandex.ru

Сополимеры N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина (ДААГ) и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина (ДАБЕГ) с акриловой кислотой (АК), акрилонитрилом (АН) и акриламидом (АА) были синтезированы методом радикальной сополимеризации в массе в присутствии ДАК.

Для синтеза наноконкомпозитов серебра были выбраны растворимые в воде сополимеры ДААГ с АК и АА и растворимые в ацетоне сополимеры ДАБЕГ с АК. Синтез наноконкомпозитов серебра проводили восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в растворе сополимера. Установлено, что реакция протекает с образованием устойчивых коричневых золь, из которых диализом были выделены наноконкомпозиты.

В УФ-спектрах водного раствора наноконкомпозита на основе ДААГ-АА наблюдается характерная полоса плазмонного поглощения с максимумом в области 400–409 нм, в спектрах спиртовых растворов сополимеров ДААГ-АК и ДАБЕГ-АК пик наблюдается в области 450 нм.

Результаты SEM-микроскопии подтверждают получение наноконкомпозитов с узкодисперсным распределением наночастиц серебра в полимерной матрице. Установлено, что в результате образуются наночастицы сферической формы со средним диаметром 51, 31 и 55 нм для ДААГ-АК, ДААГ-АА и ДАБЕГ-АК, соответственно. При стабилизации наночастиц сополимерами ДААГ и ДАБЕГ с АК наблюдается некоторая агрегация частиц, но размер агрегатов остается ниже 100 нм.

Результаты исследований цитотоксической активности показали, что наноконкомпозиты обладают высокой активностью в отношении клеток меланомы MS и рабдомиосаркомы RD (табл. 1). Причем следует заметить, что по уровню активности наноконкомпозит на основе сополимера ДАБЕГ-АК не уступает алкалоиду с высокой противоопухолевой активностью камптотецину и антибиотик с противоопухолевой активностью доксорубинину.

Таблица 1 – Цитотоксическая активность наноконкомпозитов на основе сополимеров ДАГ

| | IC ₅₀ (мкМ/л) | | |
|--------------|--------------------------|---------------|------------|
| | RD | A549 | MS |
| ДААГ-АК | 8.30±90.78 | Не определяли | 10.25±0.02 |
| ДААГ-АА | 8.86±3.54 | 26.3±1.78 | 6.25±0.02 |
| ДАБЕГ-АК | 2.07±0.26 | 35.8±8.24 | 0.25±0.04 |
| Камптотецин | 1.72± 0.37 | 1.31± 0.03 | 0.77±0.34 |
| Доксорубинин | 1.28 ±0.03 | 2.04 ±0.22 | 1.29±0.16 |

Таким образом, были получены новые растворимые наноконкомпозиты, обладающие цитотоксической активностью в отношении клеток меланомы MS и рабдомиосаркомы RD.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Пермского края (грант № 19-43-590019). Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные, аналитические и биологические исследования.

PR-27

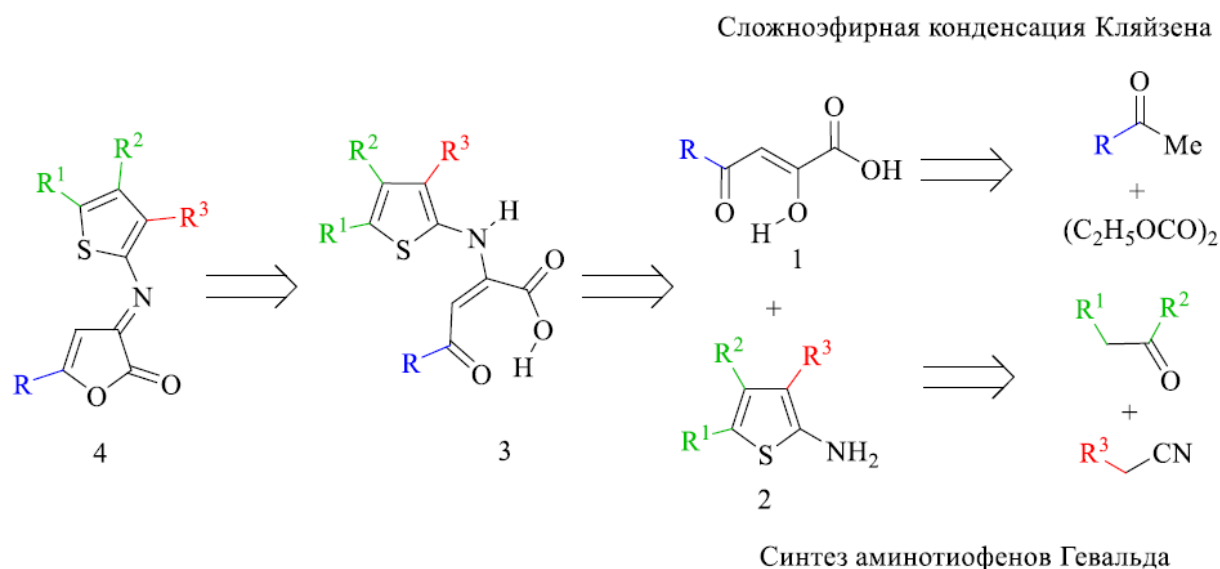
СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 3-ИМИНОФУРАН-2-ОНОВ*

И. А. Горбунова, С. А. Шипиловских, А. Е. Рубцов

Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева 15
E-mail: gorbunova@psu.ru

Замещенные производные тиофена являются важными гетероциклами, обнаруженными в многочисленных биологически активных и природных соединениях [1–8]. Интерес к этому типу гетероциклов начинается от химии красителей до современного дизайна лекарств и многого другого. В то же время введение в структуру 3-имино-3Н-фуран-2-онов такого фармакофорного фрагмента, как аминотиофен Гевальда, является важным с точки зрения поиска биологически активных веществ среди продуктов реакции.

Будут обсуждаться химические превращения соединений 4 в синтезе биологически активных соединений.



Библиографический список

1. Ferguson G. N., Valant C., Horne J., Figler H., Flynn B. L., Linden J., Chalmers D. K., Sexton P. M., Christopoulos A. and Scammells P. J. // J. Med. Chem. 2008. Vol. 19. P. 6165–6172.
2. Nikolakopoulos G., Figler H., Linden J., Scammells P. J. // Bioorg. Med. Chem. 2006. № 7. P. 2358–2365.
3. Gutschow M., Neumann U. // J. Med. Chem. 1998. P. 1729–1740.
4. Koebel R. F., Needham L. L., Blanton C. D. // J. Med. Chem. 1975. P. 192–194.
5. Jarvest R. L., Connor S. C., Gorniak J. G., Jennings L. J., Serafinowska H. T., West A. // Bioorg. Med. Chem. Letters. 1997. P. 1733–1738.
6. Jarvest R. L., Pinto I. L., Ashman S. M., Dabrowski C. E., Fernandez A. V., Jennings L. J., Lavery P., Tew D. G. // Bioorg. Med. Chem. Letters. 1999. P. 443–448.
7. Duval E., Case A., Stein R. L., Cuny G. D. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005. P. 1885–1889.
8. Duffy J. L., Kirk B. A., Konteatis Z., Campbell E. L., Liang R., Brady E. J., Candelore M. R., Ding V. D., Jiang G., Liu F., Qureshi S. A., Saperstein R., Szalkowski D., Tong S., Tota L. M., Xie D., Yang X., Zafian P., Zheng S., Chapman K. T., Zhang B. B. and Tata J. R. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2005. P. 1401–1405.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-43-590023.

© Горбунова И.А., Шипиловских С.А., Рубцов А.Е., 2020*

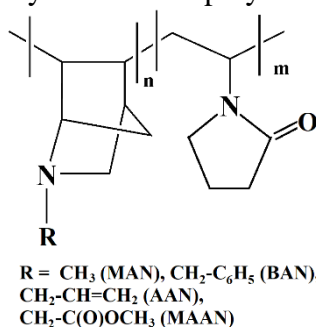
PR-28

NEW SILVER NANOCOMPOSITES BASED ON COPOLYMERS OF AZANORBORNENES WITH N-VINYLPYRROLIDONE

M. N. Gorbunova

*Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
3 Korolev St, Perm 614013, Russia
E-mail: mngorb@yandex.ru*

Abstract. The copolymers of N-methyl-2-azanorbornene-5 (MAN), N-benzyl-2-azanorbornene-5 (BAN), N-allyl-2-azanorbornene-5 (AAN) and N-(2-azanorbornene-5)methylacetate (MAAN) with N-vinylpyrrolidone (VP) have been obtained by free radical polymerization.



New silver nanocomposites based on new copolymers have been obtained by the reduction of AgNO₃ with NaBH₄ in copolymer solution. Reaction proceeds via formation of the stable dark brown sols, from which silver nanocomposites were separated.

The content of silver in the composites was found to be in the range from 4 to 15 wt%. The ratio of silver nitrate, reducing agent and copolymer significantly affects the silver concentration in nanocomposites.

UV- spectroscopy and scanning electron microscopy techniques were used to characterize the formation of silver nanoparticles in copolymers. The average silver particle size ranged from 22 to 32 nm, with the corresponding UV-vis absorption peak position at 400-415 nm (Figure 1).

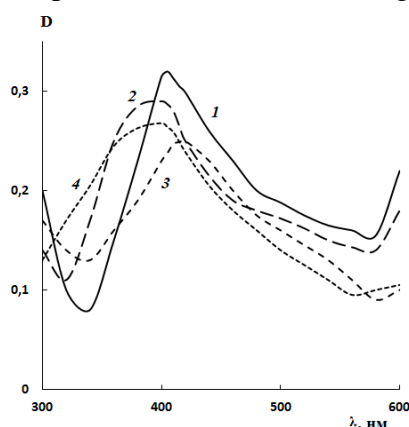


Figure 1. UV extinction spectra of nanocomposite water solution: 1 - MAN, C=2·10⁻³ mol/l; 2 – BAN, C=10⁻³ mol/l; 3 - AAN, C=0.5·10⁻³ mol/l; 4 - MAAN, C=2·10⁻³ mol/l.

SEM results prove the obtaining of nanocomposites with regular narrow-dispersed distribution of silver nanoparticles in polymer matrix. Nanoparticles of spheric and elliptic forms were obtained. Investigation showed that new nanocomposites have exhibited significant cytotoxic activity towards rhabdomyosarcoma line cells and can be used for medical applications.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research and Government of the Perm Region, project 19-43-590019-r_a.

PR-29

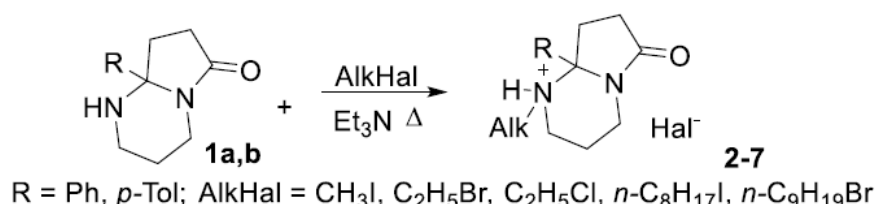
АКТИВНОСТЬ СОЛЕЙ АЛКИЛ-6-ОКСО-8а-АРИЛОКТАГИДРОПИРРОЛО[1,2-*a*]ПИРИМИДИНИЯ В ОТНОШЕНИИ АНГИОТЕНЗИНПРЕВРАЩАЮЩЕГО ФЕРМЕНТА 2 (АСЕ2), «ТОЧКИ ВХОДА» КОРОНАВИРУСА SARS-CoV-2

В. С. Гринёв^{1,2}, А. Ю. Егорова¹

¹ Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83;

² Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, 410049, Россия, г. Саратов, просп. Энтузиастов, 13
E-mail: grinev@ibppm.ru

В настоящее время поиск антивирусных препаратов, обладающих активностью в отношении новых штаммов различных неклеточных патогенов, весьма актуален. Нами синтезирован ряд алкилзамещенных солей 6-оксо-8а-ариллоктагидропирроло[1,2-*a*]пиримидиния **2-7**.



На этапе исследования биологической активности нами предприняты попытки учесть для **2-7** помимо плоской структуры их стерические и конформационные особенности, что возможно при использовании метода молекулярного докинга. В качестве мишени нами был выбран ангиотензинпревращающий фермент 2 (АПФ2) человека, который является рецептором и «точкой входа» в клетку некоторых коронавирусов, в частности SARS-CoV-2, вызывающего заболевание COVID-19, пандемия которого в настоящее время наблюдается по всему миру (общее число зараженных по состоянию на 25 октября 2020 г. – более 42 млн человек). Ингибиторы АПФ2 могут обладать противовирусной активностью в отношении SARS-CoV-2. Структурные данные для молекулярного докинга были взяты из комплекса химерного рецептор-связывающего домена SARS-CoV-2 с АПФ2, депонированного в международной базе данных белков PDB под кодом 6VW1. В качестве лигандов были взяты исходные пирролопиримидины **1a,b**, а также их алкильные производные **2-7** в виде катионов, структуры которых были построены на основе данных PCA. В качестве лиганда-сравнения использовали антиретровирусный препарат Маравирик (Maraviroc).

Показано, что лиганды **1-7** имеют хорошее сродство к АПФ2. Введение в структуру более длинноцепочечного алкильного радикала приводит к уменьшению энергии рецептор-лигандного комплекса. Так, N-октилпроизводные **7** приближаются по энергии к лиганду сравнения, а уже N-нонилпроизводные **5** его заметно превосходят и демонстрируют наименьшую из исследованных молекул энергии комплексов.

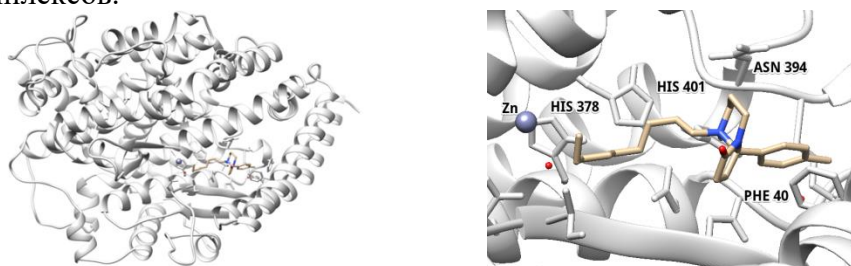


Рисунок 1 – Структуры энергетически наиболее выгодных комплексов с АПФ2:

общий вид комплекса с лигандом **5** (слева), увеличенная область, показывающая координацию лиганда **5** (справа).

PR-30

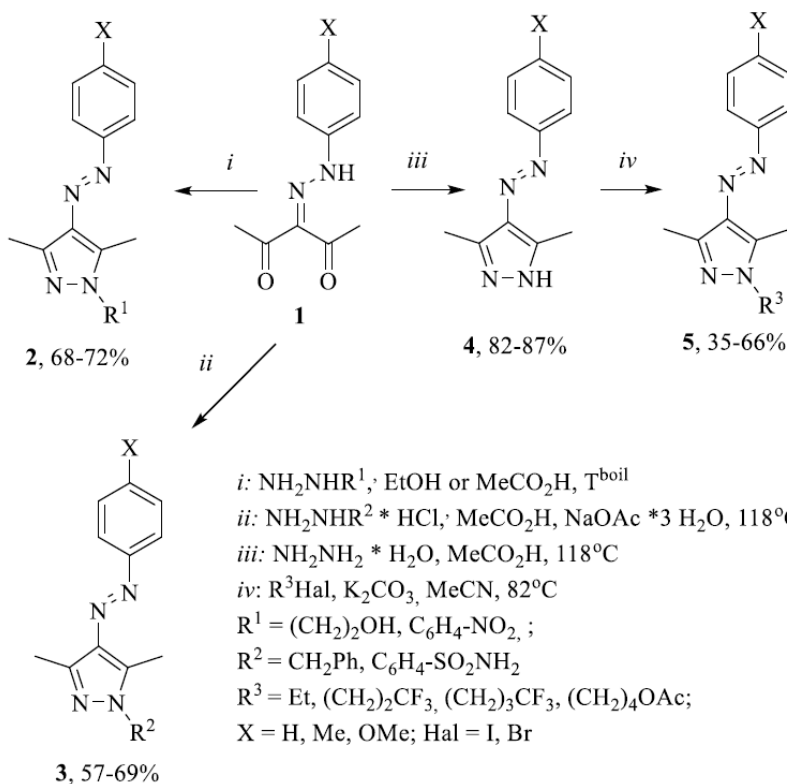
СИНТЕЗ 4-АРИЛАЗО-3,5-ДИМЕТИЛПИРАЗОЛОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫХ МИКОСТАТИКОВ

**О. Г. Худина¹, А. Е. Иванова¹, Я. В. Бургарт¹, Н. А. Герасимова²,
Н. П. Евстигнеева², В. И. Салоутин¹**

¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22;

²Уральский научно-исследовательский институт дерматовенерологии и иммунопатологии,
620076, Россия, г. Екатеринбург, ул. Щербакова, 8
E-mail: kog@ios.uran.ru

Конденсацией 3-арилгидразилиденпентан-2,4-диона **1** с 2-гидроксиэтилгидразином, 4-нитрофенилгидразином, солянокислыми бензилгидразином и 4-гидразинилбензолсульфон-амидом, гидразингидратом получены 4-арилазопиразолы **2-4**. Пиразолы **5** синтезированы алкилированием незамещенных по азоту пиразолов **4** галогеналканами. Полученные соединения были исследованы на противогрибковую активность в отношении 9 видов патогенных дерматофитов *T. rubrum*, *T. gypsum*, *T. tonsurans*, *T. violaceum*, *T. interdigitale*, *T. schonlein*, *E. floccosum*, *M. canis*, а также дрожжеподобного грибка *C. albicans*. Проведенный анализ «структура-активность» показал, что высокую активность на уровне МИК <0.098-7,8 мкг/мл в отношении некоторых видов грибов проявили пиразолы **2, 4, 5** (X = Me, OMe), имеющие H, (CH₂)₄OAc, C₆H₄-NO₂ заместители при атоме азота в цикле. Умеренную активность (МИК 12.5-25 мкг/мл) показали пиразолы **5** с Et-N фрагментом (X = OMe, H). Низкая активность на уровне МИК 50-100 мкг/мл была обусловлена присутствием (CH₂)₂OH, (CH₂)₃CF₃ заместителей в гетероциклах **2** и **5** (X = OMe, H).



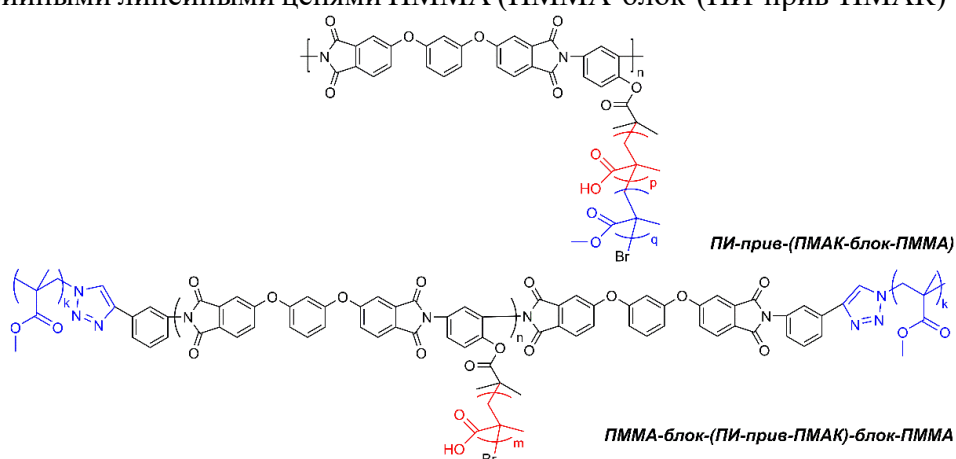
PR-31

**АМФИФИЛЬНЫЕ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ
ЩЕТКИ РАЗЛИЧНОЙ ТОПОЛОГИИ:
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ САМООРГАНИЗАЦИИ****И. В. Иванов, М. А. Симонова, Т. К. Мелешко, А. П. Филиппов, А. В. Якиманский**

*Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, Россия, г. Санкт-Петербург, В. О., Большой пр., 31
E-mail: gangspil@gmail.ru*

Самоорганизация амфифильных сополимеров является эффективным инструментом для создания на их основе наноструктурных материалов, которые имеют высокий потенциал для использования в биомедицинских приложениях. Большая часть исследований в области амфифильных полимерных систем относится к линейным diblock-сополимерам. Наряду с этим в последние годы активно развивается изучение сополимеров более сложной топологии. Усложнение архитектуры сополимеров путем введения дополнительных блоков и разветвленности в структуру макромолекул расширяет возможности для создания на их основе широкого спектра наноструктур различной морфологии, которые невозможно получить в случае линейных сополимеров. В этом отношении особый интерес представляют молекулярные полимерные щетки – привитые сополимеры с узкодисперсными плотнопривитыми боковыми цепями. Актуальность исследования данных полимерных систем определяется возможностями вариации их свойств путем направленного управления архитектурой, структурными параметрами цепи (длина основной цепи, плотность прививки и длина боковых цепей) и химической природой термодинамически несовместимых основной и боковых цепей.

Данная работа посвящена синтезу амфифильных мультикомпонентных молекулярных щеток различной архитектуры – щеток с гидрофобной полиимидной (ПИ) основной цепью и амфифильными блок-сополимерными боковыми цепями полиметакриловая кислота-блок-полиметилметакрилат (ПИ-прив-(ПМАК-блок-ПММА)) и блок-привитых щеток АВА-типа с центральным блоком В – молекулярных щеток с основной ПИ цепью и боковыми цепями ПМАК и А – периферийными линейными цепями ПММА (ПММА-блок-(ПИ-прив-ПМАК)-блок-ПММА).



Разработаны подходы к синтезу целевых молекулярных щеток путем сочетания метода радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP) с реакциями «клик»-химии в варианте Cu(I)-катализируемого циклоприсоединения азидов и алкинов (CuAAC). В результате кинетических исследований и анализа молекулярно-массовых характеристик продуктов реакций определены условия, позволяющие целенаправленно регулировать состав, распределение и соотношение гидрофильных и гидрофобных блоков молекулярных щеток. Методом динамического светорассеяния исследовано поведение синтезированных молекулярных щеток в этаноле и установлено влияние архитектуры и структурных параметров макромолекул на строение и конформационные характеристики образующихся в селективном растворителе надмолекулярных наноструктур.

PR-32

АДРЕСНЫЕ СВОЙСТВА КОНЬЮГАТОВ ТРИТЕРПЕНОИДОВ И
N-АЦЕТИЛ-D-ГАЛАКТОЗАМИНА

Э. Ю. Ямансаров^{1,2}, Е. В. Лопатухина², Е. К. Белоглазкина², А. Г. Мажуга²

¹Башкирский государственный университет, 450076, Россия, г. Уфа, ул. З. Валиди, 32;

²Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Россия,
г. Москва, Ленинские горы, 1.

E-mail: jamansar@gmail.com

Ключевым направлением оптимизации фармакологического профиля лекарственных препаратов является адресная доставка к биологическим мишеням (рецепторы, биомаркеры, антигены и др.)¹. Данный подход позволяет нивелировать побочные эффекты и системную токсичность, снизить и локализовать терапевтическую дозу вещества. Пентациклические тритерпеноиды являются высоколипофильными соединениями с плохой растворимостью в воде и низкой биодоступностью². В результате становится очевидна необходимость модификации их фармакологического профиля, например, за счет создания разнообразных гликоконъюгированных молекул для адресной доставки к известным терапевтическим мишеням.

В настоящей работе синтезированы два конъюгата природного тритерпеноида бетулина и флюоресцентного красителя SulfoCy5. Первое соединение представляло собой адресный конъюгат с лигандом в виде остатка N-ацетил-D-галактозамина, в то же время второе не содержало в себе производных аминсахаридов. Оба производных были использованы для изучения адресных свойств тритерпеноидов и их производных в отношении гепатоцитов *in vitro* и *in vivo*. Была показана селективность синтезированных соединений к паренхимальным клеткам печени и проникновение внутрь клеток через эндоцитоз, опосредованный асиалогликопротеиновым рецептором. Полученные результаты являются первым примером систематизированного исследования адресной доставки пентациклических тритерпеноидов в гепатоциты с помощью лигандов асиалогликопротеинового рецептора.

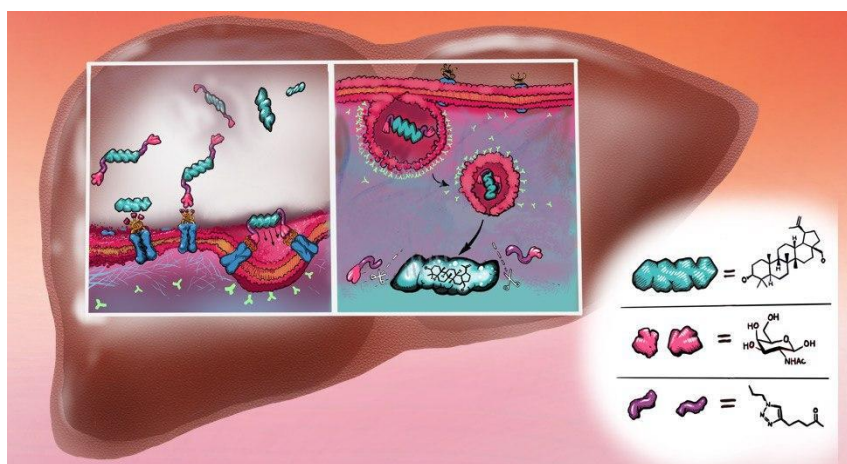


Рисунок 1 – Схематичное изображение проникновения конъюгатов в гепатоциты

Библиографический список

1. Targeting Strategies for Tissue-Specific Drug Delivery / Z. Zhao, A. Ukidve, J. Kim [et al.] // Cell. – 2020. – Vol. 181, Iss. 1. – P. 151-167.
2. Pentacyclic triterpene bioavailability: an overview of *in vitro* and *in vivo* studies / N. Furtado, L. Pirson, H. Edelberg // Molecules. – 2017. – Vol. 22, Iss. 3. – P. 400.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 18-33-20106) и гранта Республики Башкортостан молодым ученым за 2020 год.

PR-33

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА

Д. А. Калганов, М. С. Прокопенко, И. В. Яцык

Национальный исследовательский институт ИТМО,
197101 Россия г. Санкт-Петербург, Кронверский проспект, 49
E-mail: 285397@niuitmo.ru

Магнитные наночастицы на основе ферритов широко применяются для создания контрастирующих препаратов в магнитно-резонансной томографии и компьютерной томографии, могут быть использованы в качестве основы перспективных таргетных препаратов магнитной гипертермии. Синтезированные различными способами такие частицы будут отличаться по свойствам за счет размеров и типа поверхности, что обеспечивает актуальность прикладных и фундаментальных исследований в данной области [1].

В данной работе, с использованием катионного обмена в матрице из сульфированного полистирола [2], были синтезированы соединения NiFe_2O_4 . Фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра (ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$), используя стандартную процедуру для поликристаллического порошка. Измерения спектра электронного спинового резонанса были выполнены на спектрометре фирмы Bruker ER 200 SRC (EMX/plus). Размер и морфологию частиц оценивали по изображениям сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-6510).

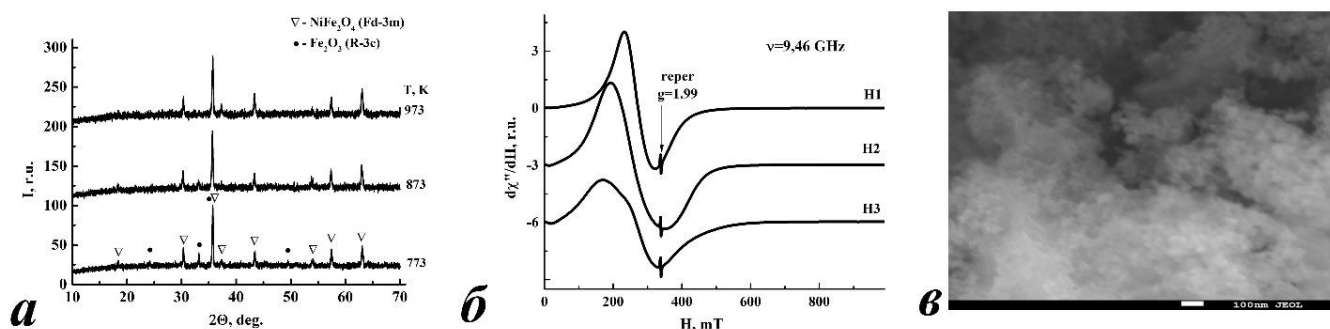


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов – а, спектр электронного спинового резонанса – б и микрофотографии – в.

Библиографический список

1. Nickel ferrite nanoparticles for simultaneous use in magnetic resonance imaging and magnetic fluid hyperthermia / E. Umut, M. Coşkun, F. Pineider [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2018. – Vol. 550. – P. 199–209.
2. Cation-exchange synthesis of nickel ferrite on an organic matrix / E. A. Belaya, M. S. Gryaznova, M. S. Victorov [et al.] // Butlerov Communications. – 2017. – Vol. 52, Iss. 10. – P. 104–105.

PR-34

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК Cu_xS К. А. Карпов¹, В. Ф. Марков^{1, 2}, Л. Н. Маскаева^{1, 2}¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;²Уральский институт ГПС МЧС России. 620022. г. Екатеринбург, ул. Мира, 22.

E-mail: kostyakarp96@gmail.com

Фотокатализ – перспективный способ получения водорода из воды [1], а также разрушения на поверхности полупроводника растворенных в воде и концентрированных на ее поверхности опасных органических веществ [2, 3]. Важнейшей характеристикой оптического полупроводникового материала, определяющей пригодность его использования в определенном диапазоне длин волн, является оптическая ширина запрещенной зоны.

В качестве фотокатализатора может использоваться узкозонный сульфид меди состава Cu_xS [4], получаемый в тонкопленочном состоянии гидрохимическим методом из ацетатной системы « $\text{CuSO}_4 - \text{CH}_3\text{COONa} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ ».

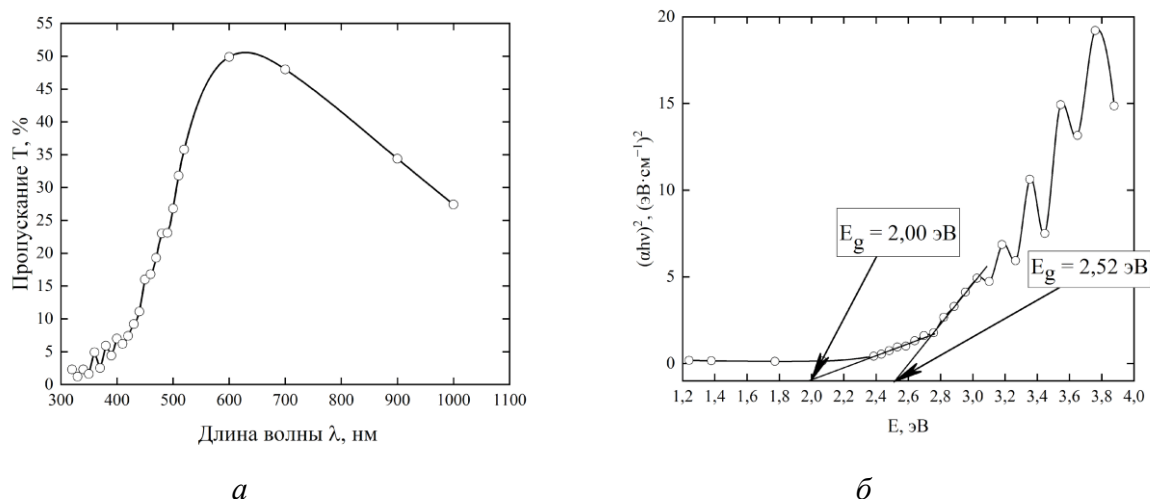


Рисунок 1 – *a* – оптические спектры пропускания пленки Cu_xS ;
б – определение оптической ширины запрещенной зоны

Выводы

1. Край собственного поглощения пленок лежит в пределах 300–400 нм.
2. В видимой области спектра пропускание пленок составляет 52 %.
3. Графически установлено два значения ширины запрещенной зоны, равные 2,00 и 2,53 эВ, что соответствует ширине запрещенной зоны Cu_2S и CuS , соответственно.

Библиографический список

1. A. Fujishima, K. Honda. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature. – 1972. – Vol. 238. – P. 37–38.
 2. Rosenberg I., Brock J. R., Heller A. Collection Optics of TiO_2 , Photocatalyst on Hollow Glass Microbeads Floating on Oil Slicks / I. Rosenberg [et al.] // The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – Vol. 96, No. 8. – P. 3423–3428.
 3. Berry R. J., Muller M. R. Photocatalytic Decomposition of Crude Oil Slicks Using TiO_2 on a Floating Substrate / R. J. Berry, M. R. Muller // Microchemical Journal. – 1994. – Vol. 50, No. 1. – P. 28–32.
- Saranya M. Enhanced visible light photocatalytic reduction of organic pollutant and electrochemical properties of CuS catalyst / M. Saranya [et al.] // Powder Technology. – 2015 – Vol. 279. – P. 209–220.

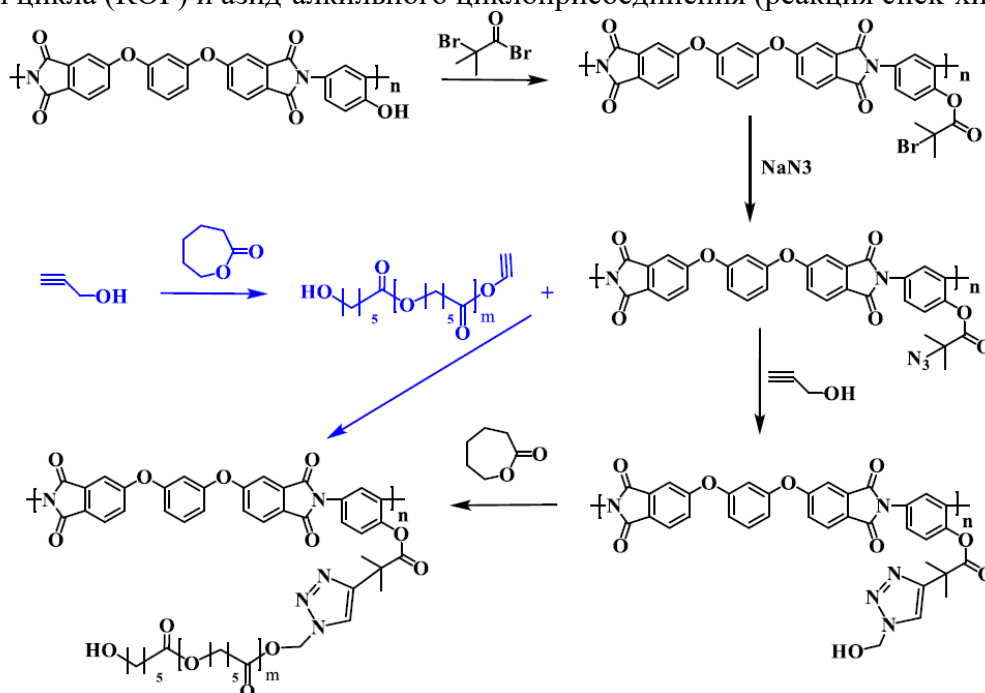
ПОЛУЧЕНИЕ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИИМИДНОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА

А. В. Кашина, Т. К. Мелешко, Н. Н. Богорад, Н. В. Кукаркина, А. В. Якиманский

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004, Россия, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31
E-mail: kashina.anna@mail.ru*

Сочетание в одной макромолекуле ковалентно связанных блоков ароматической и алифатической природы представляет несомненный интерес, поскольку открывает возможность варьировать свойства сополимеров в широких пределах. Привнесение пленкообразующих свойств полиимидов в их сополимерные системы позволяет получить новые пленочные материалы, морфология которых характеризуется микро- и нанофазным разделением. Целенаправленное регулирование фазовой морфологии позволяет получить новые полимерные материалы с перспективными для практического применения свойствами, в том числе для мембранных технологий.

В настоящее время всё более широкое применение в синтезе мультиблочных сополимеров находят подходы, основанные на комбинации нескольких методов синтеза. В данной работе были получены новые привитые сополимеры (полимерные щетки) с полиимидной (ПИ) основной цепью и боковыми цепями поликапролактона (ПКЛ), с использованием сочетания метода полимеризации с раскрытием цикла (ROP) и азид-алкильного циклоприсоединения (реакция click-химии).



В работе сравнивали два подхода к получению привитых сополиимидов с боковыми цепями поликапролактона: 1) получение полиимидного макроинициатора с гидроксильными группами, отделенными от полиимидной цепи триазольным циклом, и последовательное проведение на полученных макроинициаторах полимеризации с раскрытием цикла ϵ -капролактона; 2) проведение азид-алкильного циклоприсоединения с участием линейного поликапролактона с алкинильными группами и полиимидов с азидными группами. Химическую структуру полученных сополимеров доказывали методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Молекулярные массы синтезированных образцов сополимеров определяли методом ЭЖХ с «тройным детектированием».

Таким образом, показано, что сочетание методов ROP и click-химии позволяет синтезировать новые привитые сополиимиды с боковыми цепями поликапролактона.

PR-36

**АКТУАЛЬНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ОБЛУЧЕННЫХ ЗАКВАСОК
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТОВ**

Д. А. Журавлева¹, А. В. Казаков², И. С. Селезнева¹, Т. А. Калинина¹, А. А. Баранова¹

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

²Уральский государственный экономический университет, 620144,
г. Екатеринбург, ул. 8 Марта/Народной Воли, 62/45

E-mail: prof_kazakov@mail.ru

В настоящее время общепринято применение пробиотиков для производства разнообразных биологически активных добавок, ферментированных пищевых продуктов и напитков, а также лекарственных средств. Достаточно упомянуть, что практически все кисломолочные продукты получают с помощью молочнокислых и пробиотических микроорганизмов. При этом большинство исследователей, без сомнения, отождествляют пробиотические микроорганизмы с исключительно полезными, которые не вызывают никаких побочных явлений и не имеют противопоказаний к своему неограниченному применению^{1, 2}. Но ведь известно, что существует огромное разнообразие рас и штаммов пробиотических микроорганизмов, а каждый человек или животное имеет свой уникальный микробный «пейзаж», и искусственно насаждать чужую гетерогенную микрофлору представляется не вполне корректным мероприятием³. С другой стороны, польза жидких пробиотиков доказана многочисленными исследованиями и экспериментами или, по крайней мере, видимый вред здоровью людей и животных от них не подтвержден.

Целью настоящего исследования являлась разработка более физиологичного применения производственных штаммов жидких пробиотических микроорганизмов без какой-либо даже гипотетической возможности вытеснения ими собственной полезной микрофлоры, присущей каждому индивидууму. В качестве исследовательской модели были взяты жидкие живые суспензии бифидобактерий и лактобактерий, а также смесь бифидобактерий, лактобактерий, пропионибактерий и молочнокислых стрептококков, полученных на производственном оборудовании. В ходе эксперимента живые клеточные пробиотические культуры микроорганизмов облучали разными дозами на линейном ускорителе электронов модели УЭЛР-10-10С2 в инновационно-внедренческом центре радиационной стерилизации Физико-технологического института УрФУ. При помощи микробиологического анализа установлено, что при дозе 15 кГр микробные клетки полностью лизировались. Используя облученные смеси вместо традиционных заквасок, получили ферментированные продукты. В качестве контроля приготовили кисломолочные продукты, сквашенные необлученными живыми пробиотическими смесями. Провели сравнительный анализ показателей качества полученных кисломолочных продуктов через 1 и 7 суток хранения. Таким образом, нами показана принципиальная возможность обращения жидких пробиотиков в более физиологичные формы с устранением какого-либо возможного чужеродного их влияния на организмы людей и животных при одновременном повышении пищевой ценности.

Библиографический список

1. Щекина М. И. Здоровое питание как образ жизни. Роль и место пробиотических продуктов / М. И. Щекина // Гастроэнтерология. Приложение к журналу Consilium Medicum. – 2011. – № 2. С. 61–64.
2. Бельмер С. В. Кисломолочные продукты: от истории к современности / С. В. Бельмер // Российский вестник перинатологии и педиатрии. – 2019. – Т. 64, № 6. – С. 119–125.
3. Ардатская М. Д. Метабиотики как естественное развитие пробиотической концепции / М. Д. Ардатская [и др.] // Трудный пациент. 2017. – Т. 15, № 6–7. – С. 35–39.

PR-37

THE STUDY OF THE ANTIOXIDANT ACTIVITY OF 2-AMINOTHIAZOLES CONTAINING A DITERPENE FRAGMENT BY CHEMILUMINESCENCE

N. Khusnutdinova,¹ **S. Meshcheryakova**,¹ **R. Sultanova**²

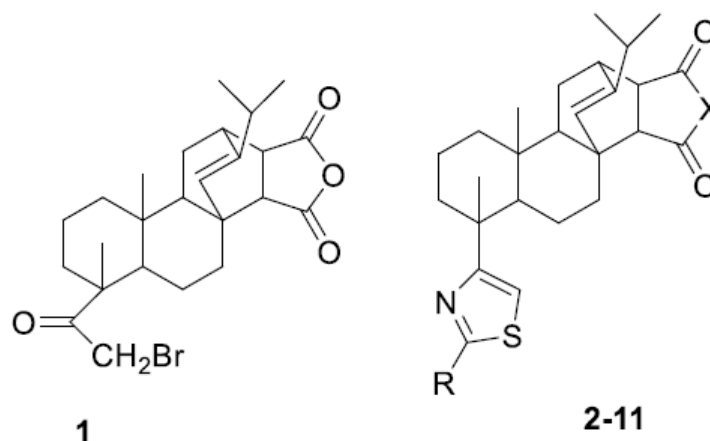
¹*Bashkir State Medical University, 3 Lenina St., Ufa, 450008, Russia;*

²*Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ufa Federal Scientific Centre, Ufa, 71 Oktyabrya Ave, 450054, Russia.*

E-mail: neilyhusnutdinova@yandex.ru

Abstract. Presently the focus is on developing both synthetic and natural compounds like antioxidants that act at different levels and that can be possibly used to reduce damage caused by oxidative stress. Among these, biologically important compounds with a wide spectrum of action (antitumor, antioxidant and antioxidant activity) are aminothiazoles.

The work uses new derivatives of maleopimaric acid (MPA): α -bromketone **1** and 2-aminothiazole, containing a diterpene fragment **2-11** (Scheme 1), which were synthesized by us earlier¹. Using the method of luminol-dependent chemiluminescent analysis it is revealed that the tested compounds under investigation exhibit antioxidant properties in model test systems, where the processes of reactive oxygen species formation, lipid peroxidation, and cell phagocytosis of the blood are induced.



2: X = O, R = NH₂; 3: X = O, R = NH-All; 4: X = O, R = NH-Ph 5: X = O, R = NH-o-Tol; 6: X = O, R = NH-Ac
7: X = O, R = Me; 8: X = N-Ph, R = NH₂; 9: X = N-Ph, R = NH-All; 10: X = NH-Ph, R = NH-Ph; 11: X = N-Ph, R = NH-o-Tol

Scheme 1. Structural formulas of new derivatives of maleopimaric acid **2-11**

It was found that the synthesized compounds **1-11** have antioxidant effects, expressed to different degrees. These compounds reduce the light sum of the glow and lengthen the latent period, which correlates with the antioxidant activity of the blood.^{2,3}

We observed that, that some compounds, for example, **2-5**, which equally suppressed ROS production and LPO processes in the test model systems, in lower concentrations stimulated an oxygen-dependent explosion in phagocytes more, which indicates their dual effect on the activation of oxygen-dependent metabolism of blood phagocytes. The findings confirm the prospect of further study of newly synthesized derivatives of 2-aminothiazole.

References

1. Sultanova R. M., Lobov A. N., Shumadalova A. V., Meshcheryakova S. A., Zileeva Z. R., Khusnutdinova N. S., Vakhitov V. A., Vakhitova Y. V. Natural Product Research, published on line <https://doi.org/10.1080/14786419.2019.1648459>.
2. Martusevich A. K., Karuzin K. A., Samoilov A. S. (2018). Bioradicals and Antioxidants. 5, 5–23
3. Farkhutdinov R. R., Likhovsky V. A. (1995). Chemiluminescent methods for the study of free radical oxidation in biology and medicine (BSMU, Ufa, pp.1–92.

НОВЫЕ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИПЕПТОИДЫ: СИНТЕЗ, ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Т. Ю. Кирилэ, А. Н. Блохин, А. В. Смирнова, А. Б. Разина, А. В. Теньковцев, А. П. Филиппов

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004, Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., 31, Россия
E-mail: tatyana_pyx@mail.ru*

За последние десятилетия синтезировано большое количество разнообразных по химической структуре термочувствительных полимеров¹. Благодаря биосовместимости и стабильности в биологических средах термочувствительные полипептоиды имеют хорошие перспективы применения в медицинских приложениях². В данной работе методом радикальной полимеризации с раскрытием цикла синтезированы термочувствительные звездообразные поли-2-алкил-2-оксазолины и поли-2-алкил-2-оксазины. Центром ветвления являлся каликс[4]арен, функционализированный по верхнему ободу.

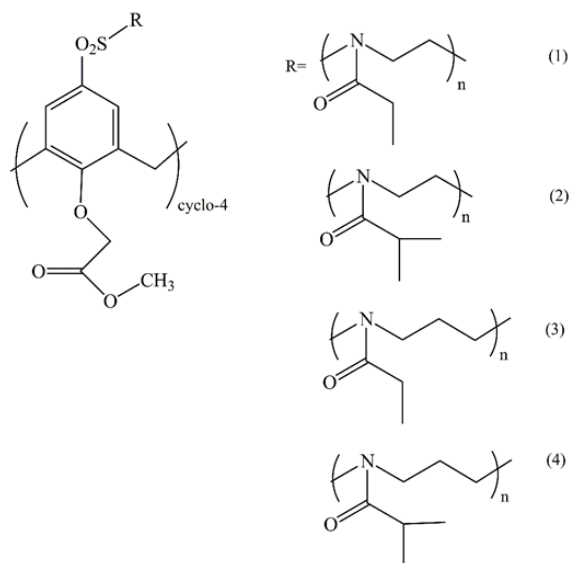


Рисунок 1 – Структурные формулы четырехлучевых звездообразных полипептоидов с каликс[4]ареновым ядром, лучами которых являются поли-2-этил-2-оксазолин (ПЭОЗ) (1), поли-2-изопропил-2-оксазолин (ПИПОЗ) (2), поли-2-этил-2-оксазин (ПЭОЗи) (3) и поли-2-изопропил-2-оксазин (ПИПОЗи) (4).

Структура полученных полимеров подтверждена методами ЯМР- и УФ- спектроскопии. Молекулярно-массовые характеристики определены в хлороформе методами статического и динамического светорассеяния, рефрактометрии, седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии (Таблица 1). Процессы самоорганизации в водных растворах изучены методами светорассеяния и турбидиметрии.

Таблица 1 – Молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров.

| Полимер | M_w , г/моль | R_h , нм | dn/dc , см ³ /г | $[\eta]$, см ³ /г |
|---------|----------------|------------|------------------------------|-------------------------------|
| ПЭОЗ | 17500 | 2.9 | 0.0779 | 4.3 |
| ПИПОЗ | 17900 | 2.6 | 0.0804 | 5.7 |
| ПЭОЗи | 19300 | 3.2 | 0.0732 | 4.8 |
| ПИПОЗи | 20000 | 3.0 | 0.0755 | 6.2 |

Библиографический список

- Philippova O. E. Smart polymers for oil production / Philippova O.E., Khokhlov A.R. // Petroleum Chemistry. – 2010. – V. 50. Is. 4. – P. 266–270.
- Chapman R. Thermoresponsive cyclic peptide – poly(2-ethyl-2-oxazoline) conjugate nanotubes / R. Chapman, P. J. M. Bouten, R. Hoogenboom, K. A. Jolliffe, S. Perier // Chemistry Communication. – 2013. – V. 49. – Is. 58 – P. 6522–6524.

PR-39**ОЦЕНКА КАЧЕСТВА КОММЕРЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ДИПЕПТИДОВ
С ПОМОЩЬЮ ПРОСТЫХ ТЕСТОВ НА РАСТВОРИМОСТЬ
И СОДЕРЖАНИЕ ВЛАГИ****М. А. Клочкова¹, Л. Д. Аснин¹**

¹*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
614990, Россия, г. Пермь, пр. Комсомольский, 29.
E-mail: mary99844@gmail.com*

Синтетические пептиды часто используются в биохимических и фармацевтических исследованиях и как стандарты для определения пептидных биомаркеров в клиническом анализе [1, 2]. В исследованиях такого рода важным является наличие реактивов требуемой степени чистоты и с известным содержанием титульного вещества. Нами было замечено, что препараты дипептидов разных производителей при отсутствии хроматографически фиксируемых примесей отличаются по последнему параметру иногда на 10–15%. Полагая, что указанные отличия объясняются наличием влаги и остатков ионов буферных солей, было проведено сравнение имеющихся коммерческих образцов дипептидов на содержание воды и растворимости в водно-метанольных смесях. В качестве объектов исследования выступали стереоизомеры лейциллейцина, глициллейцина и аланилаланина. Содержание воды определяли на влагомере при нагревании до 130°C до постоянной массы. Растворимость измеряли методом последовательного добавления растворителя (вода, метанол, смеси вода-метанол) при комнатной температуре.

Все исследованные образцы содержали как гигроскопическую влагу, так и кристаллизационную воду. При сравнении значений растворимости дипептида D-лейцил-L-лейцина разных производителей можно сделать вывод, что данный параметр зависит от происхождения образца. Возможно, это связано с разным содержанием в образцах не только воды, но и солевой формы дипептида и/или остатков буферных солей, используемых в процессе производства дипептидов.

Энантиомерные пары разных стереоизомеров лейциллейцина, LL/DD и LD/DL, характеризуются значениями, совпадающими в пределах погрешности эксперимента, тогда как для диастереомеров наблюдаются заметные отличия в области высоких концентраций метанола. Это неудивительно, поскольку различие в физических свойствах диастереомеров, в частности растворимости, хорошо известно [3].

Сравнение профилей растворимости для LL-изомеров аланилаланина и лейциллейцина показывает влияние на эту характеристику гидрофильности дипептида. Более гидрофильный диаланин значительно лучше растворяется в воде и хуже в менее полярном растворителе – метаноле, чем дилейцин.

Библиографический список

1. Czerwenka Ch., Lindner W. Stereoselective peptide analysis // Anal. Bioanal. Chem. – 2005. – Vol. 382. – P. 599–638.
2. Yagasaki M., Hashimoto Sh. Synthesis and application of dipeptides; current status and perspectives // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2008. – Vol. 81. – P. 13-22.
3. Нейланд О. Я. Органическая химия. М.: Высш. школа. 1990. с. 228.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00240).

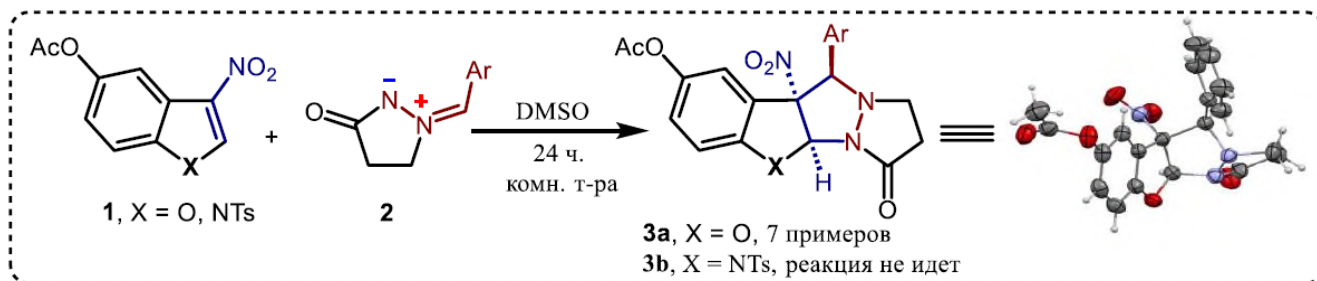
PR-40

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-НИТРОБЕНЗОФУРАНОВ С *N,N*-ЦИКЛИЧЕСКИМИ АЗОМЕТИН ИМИНАМИК. С. Корженко¹, Д. В. Осипов¹, В. А. Осянин¹

¹Самарский государственный технический университет
443001, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: kirill.korzhencko@yandex.ru

1,3-Диполярное циклоприсоединение является мощным методом построения различных пятичленных гетероциклов с использованием относительно доступных предшественников. Среди широкого разнообразия диполей азометинимины представляют большой интерес, так как они стабильны, просты в получении и являются удобными строительными блоками^{1,2}. Кроме того, многие гетероциклические системы, содержащие N-N связь, проявляют различные виды биологической активности, например, антибиотическую LY 186826, LY 193239, LY 255262, а также являются ключевыми фрагментами в молекулах лекарственных средств^{3,4}.

В ходе данного исследования была изучена реакционная способность 3-нитробензофуранов в реакции диполярного циклоприсоединения с 2-арилиден-5-оксопиразолидин-2-ий-1-идами. Показано, что 3-нитробензофуран-5-илацетат вступает в реакцию [3+2] циклоприсоединения в мягких условиях с получением производных бензофуру[2,3-*b*]пиразоло[1,2-*a*]пиразолов. Использование в качестве растворителя ДМСО обеспечивает наиболее мягкие условия протекания реакции с хорошими выходами. Кроме того, реакция протекает диастереоселективно. Согласно данным РСА нитрогруппа с арильной имеют *транс*-конфигурацию по отношению к плоскости цикла. Интересно отметить, что в случае 3-нитро-1-тозиллиндола реакция не протекает.

Рисунок 1 – Синтез бензофуру[2,3-*b*]пиразоло[1,2-*a*]пиразолов

Библиографический список

1. Belskaya N. P. Synthesis and (3+2) cycloaddition reactions of *N,N'*- and C,N-cyclic azomethine imines / V. A. Bakulev, Z. Fan // J. Heterocycl. Chem. – 2016. – Vol. 52. – P. 627-636.
2. Xin Y. Catalyst free 1,3-dipolar cycloaddition of 3-oxo-1,2-pyrazolidinium ylides to β -trifluoroacetyl vinyl ethyl ether: Synthesis of 6-trifluoroacetyl substituted bicyclic pyrazolidinones / J. Zhao, J. Gu, S. Zhu // J. Fluor. Chem. – 2011. – № 132. – P. 402-408.
3. Vitaku E. Analysis of the structural diversity, substitution patterns, and frequency of nitrogen heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals / D. T. Smith, J. T. Njardarson // J. of Med. Chem. – 2014. – Vol. 57. – P. 10257-10274.
4. Pezdirc L. Copper(I) iodide-catalyzed cycloadditions of (1*Z*,4*R**,5*R**)-4-benzamido-5-phenylpyrazolidin-3-on-1-azomethine imines to ethyl propiolate / B. Stanovnik, J. Svete // Aust. J. Chem. – 2009. – Vol. 62. – P. 1661-1666.

Исследование выполнено за счет Российского научного фонда (проект № 19-73-10109)

PR-41

МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ПОЛИФТОРАЛКИЛ
ИМИДАЗО[1,2-*a*]ПИРИДИН-5-ОНОВ

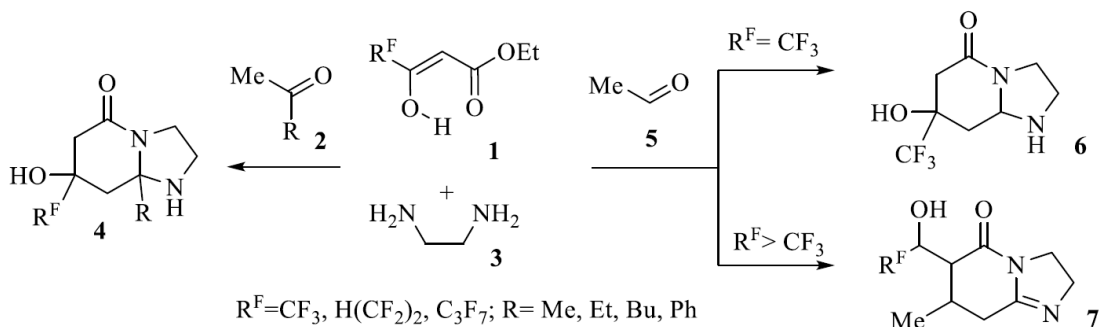
С. О. Куш, М. В. Горяева, Я. В. Бургарт, В. И. Салоутин

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20
E-mail: kso@ios.uran.ru

Имидазо[1,2-*a*]пиридины являются привлекательными объектами для исследований, поскольку среди их производных не только найдены разнообразные биоактивные соединения, но и создан целый ряд лекарственных препаратов (альпидем, некопидем, золпидем, олпринон и другие).

Ранее было показано, что трехкомпонентная реакция полифторалкил-3-оксоэфиров **1** с метилкетонами **2** и 1,2-диаминами **3** приводит к образованию гексагидроимидазо[1,2-*a*]пиридин-5-онов **4**¹, которые в условиях дегидратации трансформировались в туберкулостатически активные 1-(2-аминоэтил)-6-алкил-4-полифторалкилпиридины².

В настоящей работе в трехкомпонентной реакции мы заменили метилкетонную компоненту на уксусный альдегид. Установлено, что взаимодействие полифторалкилсодержащих 3-оксоэфиров **1** и этилендиамина **3** с уксусным альдегидом **5** протекает по-разному в зависимости от природы фторированного заместителя. Реакция трифторацетоуксусного эфира **1** привела к ожидаемому 7-гидрокси-7-трифторметилгексагидроимидазо[1,2-*a*]пиридин-5-ону **6**, тогда как аналогичные превращения 3-оксоэфиров **1** с более длинными фторированными заместителями протекают нетривиальным образом с образованием 6-(1-гидроксиполифторалкил)-2,6,7,8-тетрагидроимидазо[1,2-*a*]пиридин-5(3*H*)-онов **7**.



Отметим, что гексагидроимидазо[1,2-*a*]пиридин-5-он **6** и тетрагидроимидазо[1,2-*a*]пиридин-5(3*H*)-оны **7** образуются в результате разных путей трансформаций полифторалкил-3-оксоэфиров **1**. При образовании гетероцикла **6** оксоэфир **1** вступает в реакцию альдольного присоединения по полифторацильной группе с метилкетонами **2**, тогда как при формировании продукта **7** оксоэфир **1** реагирует по метиленовому фрагменту, при этом в ходе реакции полифторацильный заместитель восстанавливается.

Библиографический список

1. Three-Component Synthesis of 7-Hydroxy-7-polyfluoroalkylhexahydroimidazo[1,2-*a*]pyridin-5(1*H*)-ones / M.V. Goryaeva, Ya.V. Burgart, Yu.S. Kudyakova [et al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2015. – P. 6306–6314.
2. Synthesis of Pyridone Derivatives from 7-Hydroxy-7-poly-fluoroalkylhexahydroimidazo[1,2-*a*]pyridin-5-ones / M.V. Goryaeva, Y.V. Burgart, Y.S. Kudyakova [et al.] // Eur. J. Org. Chem. – 2017. – P. 3986–3991.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90261.

PR-42

ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ НА МОРФОЛОГИЮ ПЛЁНОК $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ А. Д. Кутявина¹, Л. Н. Маскаева^{1,2}, В. Ф. Марков^{1,2}¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19.²Уральский институт ГПС МЧС России, 620022, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 22.
E-mail: n-kutyavina@mail.ru

Одним из наиболее простых и экономически выгодных методов получения тонкопленочных твердых растворов в системе $\text{CdS} - \text{PbS}$ является метод гидрохимического осаждения, который позволяет регулировать состав и параметры получаемых слоев посредством изменения состава реакционной смеси. Таким образом, замена аммиака на этилендиамин (En) в стандартной цитратно-аммиачной рецептуре или исключение цитрата натрия не только делает синтез исследуемых материалов более экологичным, но и способна влиять на морфологию, и, следовательно, на структурные и электрофизические свойства слоев.

Для формирования состава реакционной ванны проведена оценка условий осаждения на основе анализа ионных равновесий в зависимости от pH и концентрации лигандов в следующих системах: « $\text{PbAc}_2 - \text{CdCl}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ », « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CdCl}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{En} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » и « $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{CdCl}_2 - \text{En} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ ».

Применение различных лигандов сказывается на морфологии синтезированных пленок. Поверхность пленки CdPbS , полученной из цитратно-аммиачной ванны (рис. 1а), состоит из крупных кристаллитов с выраженным габитусом, при этом слои CdPbS из этилендиамин-цитратной реакционной смеси (рис. 1б) составлены из плотноупакованных глобул размером ~300 нм, частично сохранивших слабые очертания граней. Аморфные шарообразные частицы с иерархической структурой формируют пленку из этилендиаминной смеси (рис. 1в). Такое изменение морфологии CdPbS обусловлено высоким химическим сродством лигандов, особенно этилендиамина и цитрата натрия, к сульфидам свинца и кадмия. Адсорбируясь на поверхности агрегатов, комплексные агенты препятствуют взаимодействию первичных кластеров между собой в объеме и на поверхности пленки.

а

б

в

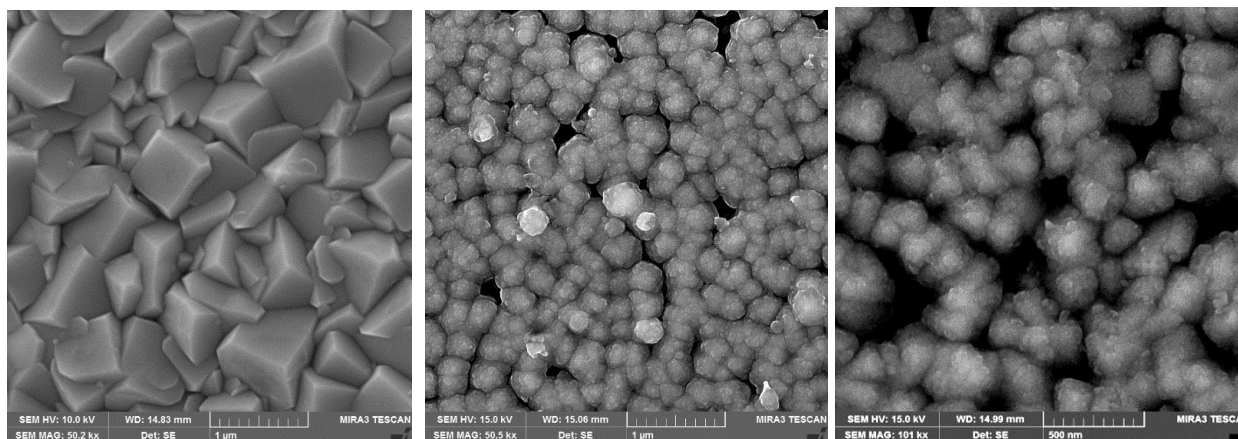


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические изображения пленок CdPbS , полученных гидрохимическим осаждением из реакционных систем « $\text{PbAc}_2 - \text{CdCl}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{NH}_4\text{OH} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » (а), « $\text{PbAc}_2 - \text{CdCl}_2 - \text{Na}_3\text{Cit} - \text{En} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » (б) и « $\text{PbAc}_2 - \text{CdCl}_2 - \text{En} - \text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ » (в). Реакционные смеси для получения образцов содержали: $[\text{PbAc}_2]=0,04$ моль/л, $[\text{CdCl}_2]=0,1$ моль/л и $[\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}]=0,58$ моль/л.

PR-43

СТРАТЕГИЯ МЕЗО-ФУНКЦИОНИЗАЦИИ В СИНТЕЗЕ АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ КАЛИКС[4]АРЕНА

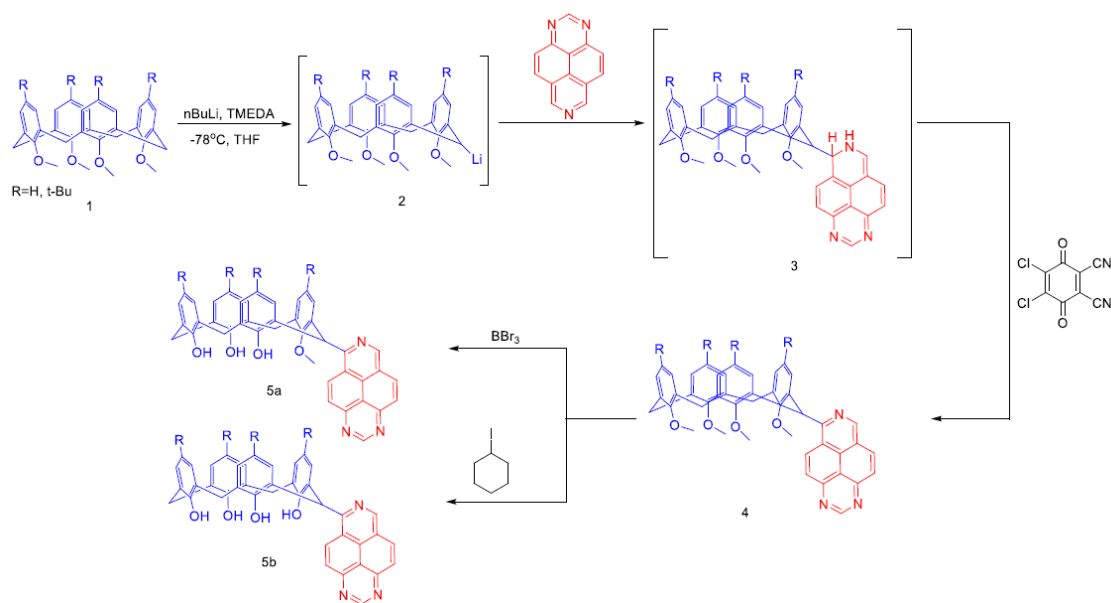
И. А. Лавринченко¹, Т. Д. Мосеев¹, М. В. Вараксин^{1,2}, О. Н. Чупахин^{1,2},
В. Н. Чарушин^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина, 620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, 620041 Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22. E-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Каликс[4]арены представляют собой особый класс макрогетероциклических соединений, обладающих свойствами селективной экстракции катионов металлов. Кроме этого, данные молекулы находят свое применение в области катализа, хемосенсорики, материалов для нелинейной оптики и биологически активных веществ.

Разрабатываемые синтетические подходы к получению функционально замещенных каликс[4]аренов должны соответствовать базовым принципам зеленой химии, в частности использование экологичных растворителей, энерго-, ресурсосбережение и др.



Стратегия мезо-функционализации в синтезе азаетероциклических производных каликс[4]аренов

Новые каликс[4]арены **5a-b**, содержащие триазапиреновый фрагмент в мезо-положении, были получены путем реакции нуклеофильного замещения водорода в азине по механизму присоединения-окисления (S_N^H AO), в котором DDQ использовался в качестве окислителя. Стоит отметить, что реакции нуклеофильного замещения водорода (S_N^H) представляют собой PASE (Pot, Atom, Step Economy) метод, который широко применяется на сегодня для C-H функционализации как ароматических, в том числе азаароматических, так и неароматических субстратов. Дальнейший процесс деметилирования трибромидом бора приводил к частичному снятию метильных групп с гидроксильных групп каликс[4]арена. Однако при использовании циклогексилодида в качестве деметилирующего агента удалось получить тетрагидроксипроизводное каликс[4]арена с общим по двум стадиям выходом в 42%.

Исследование финансировалось Советом по грантам при Президенте РФ для государственной поддержки молодых российских ученых в соответствии с исследовательским проектом № МК-1196.2020.3 (Соглашение № 075-15-2020-506).

PR-44

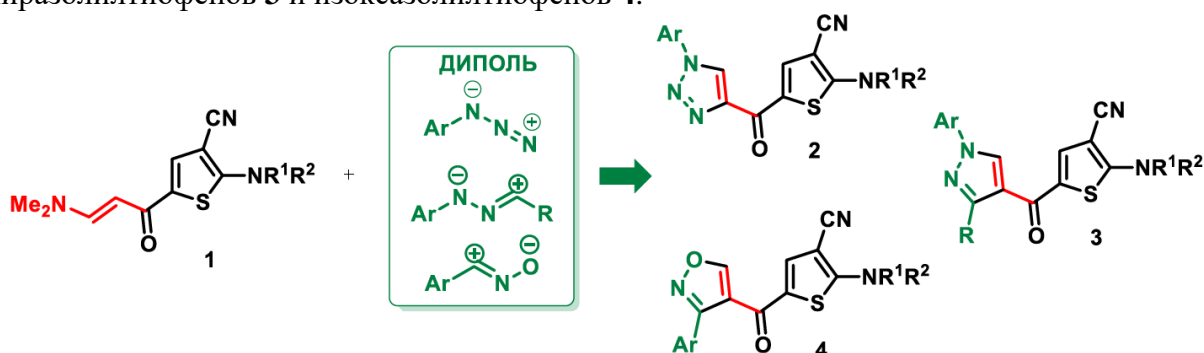
**АНСАМБЛИ 2-АМИНО-5-АЦЕТИЛТИОФЕНОВ С АЗОЛАМИ.
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА****К. И. Луговик, М. М. Мотверов, З. С. Пузанов, Н. П. Бельская**

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: k.i.lugovik@urfu.ru

Известно, что гетероциклические системы на основе тиофена обладают интересными оптическими свойствами и находят широкое применение в химии материалов^{1,2}. Важным подходом к синтезу ансамблей гетероциклов являются реакции 1,3-дипольного циклоприсоединения (1,3-ДЦП). Значительным ограничением применения этого метода является зачастую малая доступность исходных ацетиленов. С другой стороны, особое электронное строение енаминов (сопряжение неподеленной пары электронов атома азота с электронами π -связи и увеличенная электронная плотность на β -атоме углерода) способствует их участию в реакциях 1,3-ДЦП с различными диполями и делает эти соединения хорошей альтернативой малодоступным ацетиленам^{3,4}.

Ранее нами был синтезирован ряд диметиламиноакрилоилтиофенов **1** и изучена возможность их применения в синтезе дифторборановых комплексов⁵. В продолжение этих исследований мы изучили перспективы использования этих соединений как субстратов в реакциях 1,3-ДЦП. В результате исследования был синтезирован ряд новых 1*H*-1,2,3-триазилилтиофенов **2**, 1*H*-пиразолилтиофенов **3** и изоксазолилтиофенов **4**.



Синтезированные соединения обладают яркой голубой флуоресценцией в растворах органических растворителей ($\Phi = 50\text{--}70\%$), а также флуоресценцией в кристаллическом состоянии ($\Phi = 4\text{--}75\%$).

Библиографический список

1. Russel R. K. Thiophenes and their benzo derivatives: Application / R. K. Russel, J. B. Press; ed. by C. W. Bird. - Comprehensive Heterocyclic Chemistry II. Vol. 2. - Amsterdam: Elsevier, 2005. - P. 679–729.
2. Puterová Z. Gewalg reactions: synthesis, properties and applications of substituted 2-aminothiophenes / Z. Puterová, A. Krutošiková, D. Véghe // Arkivoc (i). - 2010. - P. 209–246.
3. Rappoport Z. The chemistry of enamines / Z. Rappoport // John Wiley&Sons. - 1994. - P. 5-12.
4. The Rich Chemistry Resulting from the 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Enamines and Azides / V. A. Bakulev, T. V. Beryozkina, J. Thomas [et al.]. // Eur. J. Org. Chem. - 2018. - P. 262–294.
5. Fluorescent boron complexes based on new *N,O*-chelates as promising candidates for flow cytometry / K. I. Lugovik, A. K. Eltyshv, P. O. Suntsova [et al.] // Org. Biomol. Chem. - 2018. - Vol. 16. - P. 5150–5162.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 20-13-00089.

PR-45

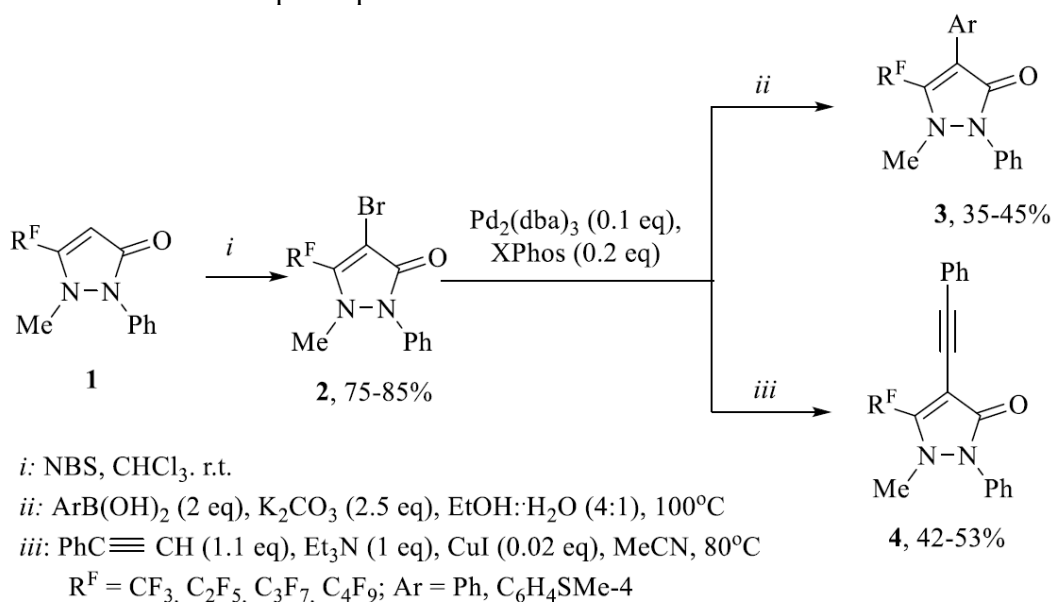
4-БРОМ-5-ПОЛИФТОРАЛКИЛ-АНТИПИРИНЫ В РЕАКЦИЯХ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СУЗУКИ И СОНОГАШИРЫ

Д. А. Мацнева, Е. В. Щегольков, Я. В. Бургарт, В. И. Салоутин

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22.
E-mail: dashamatcneva@mail.ru

Ранее нами в ряду полифторалкил-содержащих антипиринов найдены перспективные высокоэффективные анальгетики. С целью синтеза новых производных R^F -антипиринов **1** разработаны методы их функционализации по положению C4 за счет реакций кросс-сочетания Сузуки и Соногаширы, которые широко используются в органическом синтезе для создания C—C связи.

Сначала нами синтезированы 4-бром-5- R^F -антипирины **2** взаимодействием R^F -антипиринов **1** с N-бромсукцинимидом (NBS). Для поиска оптимальных условий кросс-сочетания по Сузуки нами проведена серия реакций бромпроизводного **2** с фенилбороновой кислотой в присутствии K_2CO_3 при варьировании типа Pd катализатора и фосфониевого лиганда. Наиболее эффективным оказалось проведение в закрытых виалах в инертной среде при использовании катализатора $Pd_2(dba)_3$ и фосфониевого лиганда XPhos (2-дициклогексилфосфино-2',4',6'-три-изопропил-1,1'-бифенила). Подобранные условия применены для получения серии 4-арил-5- R^F -антипиринов **3**. Следует отметить, что попытки ввести бром-антипирины **2** в реакции кросс-сочетания с гетарилбороновыми кислотами неизменно приводили к их дебромированию и образованию исходных антипиринов **1**, при этом выход ожидаемых продуктов кросс-сочетания составлял 3–10% по данным ГЖХ-масс-спектрометрии.



Для реакции Соногаширы бром-антипирин **2** с фенилацетиленом также оказалось эффективной каталитическая система $Pd_2(dba)_3$ –XPhos. Однако для более полной конверсии исходного гетероцикла потребовалось добавление 0,02 экв. CuI и проведение реакции в ацетонитриле в присутствии основания Et_3N . В результате синтезированы новые 1-метил-2-фенил-4-(фенилэтинил)-5-(полифторалкил)-1,2-дигидро-3H-пиразол-3-оны **4**.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта АААА-А19-119011790132-7.

PR-46

ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИЯ ДВУХФАЗНОЙ ПЛЕНКИ CdPbS

Л. Н. Маскаева^{1,2}, И. Н. Мирошникова³, В. С. Белов^{4,5}, И. В. Ваганова^{1,2}, В. И. Воронин⁶,
В. Ф. Марков^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

²Уральский институт ГПС МЧС России, 620022, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 22.

³Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
620002, Россия, Москва, ул. Краснознаменная, 14.

⁴Институт нанотехнологий микроэлектроники Российской академии наук (ИНМЭ РАН),
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 32а.

⁵Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
124498, Россия, Москва, Зеленоград, площадь Шокина, 1

⁶Институт физики металлов УрО РАН имени М.Н. Михеева,
620137, Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18

E-mail: larisamaskaeva@yandex.ru

Информативным методом, позволяющим определить элементный состав многокомпонентных соединений CdPbS как в приповерхностных слоях, так и на некотором расстоянии от поверхности, является ОЖЕ-электронная спектроскопия. В качестве объекта исследования ОЖЕ-электронной спектроскопии выбрана двухфазная химически осажденная пленка CdPbS (рис. 1а).

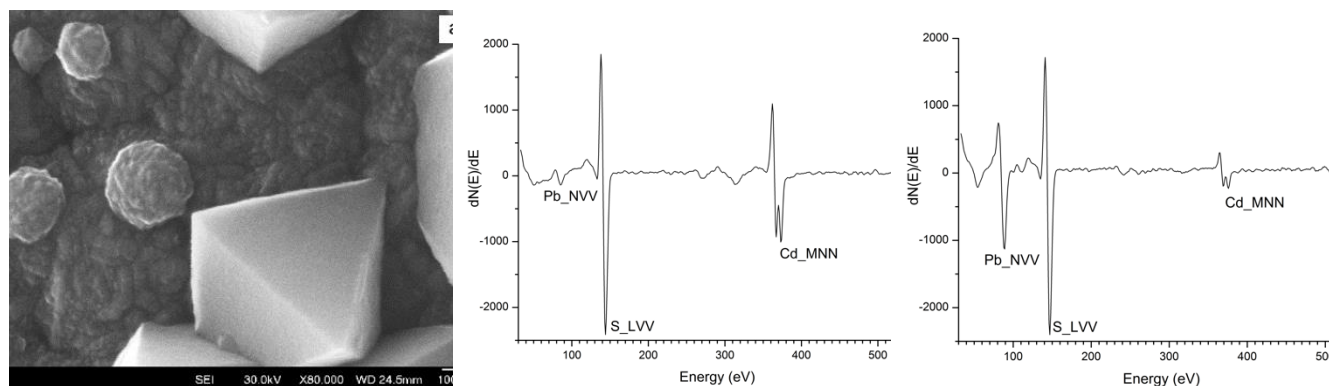


Рисунок 1 – Микрофотография (а), дифференциальные обзорные ОЭС-спектры, поверхности мелкокристаллического «слоя» (б) и кристаллита (с) двухфазной пленки

На обзорном ОЖЕ-спектре поверхности пленки обнаружены пики, отвечающие энергетическому состоянию атомов серы (152 эВ), кадмия (376, 382 эВ) и свинца (94 эВ), согласующиеся с литературными сведениями [1,2]. На поверхности мелкокристаллического «слоя» (б) обсуждаемой пленки обнаружено большое содержание кадмия (48 ± 5 ат.%) и малое количество свинца (4 ± 1 ат.%), а в кристаллитах (с), наоборот, преобладает свинец (37 ± 4 ат.%) и около 13 ± 2 ат.% кадмия, а серы, соответственно, 48 ± 5 и 50 ± 5 ат.%. По результатам ОЭС-анализа можно сделать вывод, что светлые крупные кристаллиты представляют соединение с формульным составом $\text{Cd}_{0.08}\text{Pb}_{0.96}\text{S}_{0.96}$, а мелкокристаллический «слой» – $\text{Cd}_{0.26}\text{Pb}_{0.74}\text{S}$. ОЭС-карта показывает преимущественное распределение атомов кадмия и свинца, подтверждая этот факт.

Библиографический список

1. Ribarik G., Ungar T. Characterization of the microstructure in random and textured polycrystals and single crystals by diffraction line profile analysis, Mater. Sci. Eng., A. 528 (1) (2010) 112–121.
2. Davis L. E., MacDonald N. C., Palmberg P. W., Riach G. E., Weber R. E. Handbook of Auger electron spectroscopy, second ed., Physical Electronics Division PerkinElmer Corporation, Eden Prairie, Minn. 1976.

PR-47

SYNTHESIS OF NEW PHOSPHORS BASED ON Tm^{3+} , Nd^{3+} OR Ho^{3+} DOPED GERMANATES BY “WET” CHEMICAL ROUTES

**M. A. Melkozerova¹, L. L. Surat¹, E. V. Vladimirova¹, A. V. Dmitriev¹, Ya. V. Baklanova¹,
O. A. Lipina¹, A. Yu. Chufarov¹, A. V. Ishchenko², A. N. Enyashin¹, A. P. Tyutyunnik¹,
V. G. Zubkov¹**

¹*Institute of Solid State Chemistry UB RAS, 91 Pervomayskaya St, Ekaterinburg, 620990, Russia.*

²*Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin,
19 Mira St, Ekaterinburg, 620002, Russia.*

E-mail: melkozerova@yandex.ru

Abstract. Various “wet” synthetic chemical techniques are widely used for the production of multifunctional inorganic materials. In contrast to the standard high-temperature solid state route, methods based on the dissolution of starting reagents allow one to obtain phases with given particle morphology and particle size distribution. Besides, with this approach, the defect structure can be efficiently controlled by varying the synthesis conditions and solution preparation. These advantages are important for producing luminescent materials.

New series of $\text{Sr}_3\text{RE}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$ (RE – rare earth) cyclogermanates, $\text{ALa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ (A – alkali metal) apatites, NaYGeO_4 olivines and Tm^{3+} , Nd^{3+} or Ho^{3+} doped solid solutions based on these compounds have been synthesized by citrate method and ultrasonic spray pyrolysis [1–3]. Nowadays, germanates are considered as efficient optical hosts for phosphor design with emission in the visible and infrared spectral ranges and can be applied in solid-state lighting and display industry.

For synthesis, RE_2O_3 , GeO_2 and $\text{A}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$ were taken as initial reagents. RE_2O_3 and $\text{A}_2\text{CO}_3/\text{SrCO}_3$ were dissolved in a nitric acid aqueous solution, and GeO_2 – in an ammonium hydroxide aqueous solution. The acid and alkaline solutions were mixed. In case of citrate method, citric acid was added to the precursor solution and the solution was evaporated. The solid residue was decomposed and annealed in air at 1000–1100°C. In the spray pyrolysis procedure, the precursor solution was changed into aerosol, which was directed through a hot pyrolysis furnace with air used as a carrier gas. When the aerosol passed through the reactor, intraparticle reactions occurred. The synthesis temperature in the reactor was 990°C.

The EPR method showed that disequilibrium $\text{ALa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ samples obtained by spray pyrolysis are defective in the germanate $[\text{GeO}_4]^{4-}$ sublattice. The influence of intrinsic defects on the optical properties of $\text{ALa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ apatites was studied by the optical absorption and pulsed cathodoluminescence methods [2]. The luminescence spectra ($\lambda_{\text{ex}} = 356 \text{ nm}$) of Tm^{3+} doped apatites consist of a series of lines in the 430–850 nm wavelength region, the most intensive peak at 477 nm is caused by the $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ transition in Tm^{3+} . The values of color purity (93%) and correlated color temperature (4270 K), which were determined for $\text{NaLa}_{8.9}\text{Tm}_{0.1}(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$, exhibiting the most intensive emission, allow us to consider this compound as a potential blue emitting phosphor [3].

References

1. Новый люминофор ИК-диапазона на основе германата $\text{Sr}_3\text{La}_2(\text{Ge}_3\text{O}_9)_2$: Nd^{3+} , Ho^{3+} / М. А. Мелкозерова, Я. В. Бакланова, О. А. Липина [и др.] // ФТТ. – 2018. – Т. 60, № 2. – С. 358–362.
2. Intrinsic defects and their influence on optical properties of $\text{ALa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ ($\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) oxyapatites prepared by spray pyrolysis / М. А. Melkozerova, A. V. Ishchenko, A. N. Enyashin [et al.] // J. All. Compd. – 2020. – Vol. 839. – P. 155609.
3. Structural and optical characterization of Tm^{3+} -doped apatite related $\text{NaLa}_9(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$ phosphors / O. A. Lipina, Ya. V. Baklanova, L. L. Surat [et al.] / Ceram. Int. – 2020. – Vol. 46. – P. 26416–26424.

This work was supported by the Russian Science Foundation, project № 16-13-10111.

PR-48

НОВЫЕ ФЛУОРОФОРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕЗО-ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]АРЕНОВ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ Al^{3+} и Fe^{3+}

**Т. Д. Мосеев¹, И. А. Лавринченко¹, М. В. Вараксин^{1,2}, О. Н. Чупахин^{1,2},
В. Н. Чарушин^{1,2}**

¹ Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского,
620041 Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22
E-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

За последнее десятилетие разработка эффективных хемосенсоров на основе органических соединений для селективного обнаружения неорганических аналитов получила значительное внимание со стороны научного сообщества. Среди различных ионов металлов Al^{3+} и Fe^{3+} имеют важнейшее прикладное значение, широко используются в области машиностроения, авиации, в электронных устройствах и повседневной жизни.

Одними из перспективных макроциклических ионофорных рецепторов являются каликсарены и их функциональные производные. Благодаря своим уникальным пространственным характеристикам и относительной легкости к функционализации, данный класс органических соединений нашел свое применение в качестве катализаторов, жидких кристаллов и флуоресцентных материалов. Кроме того, макроциклическое ядро каликс[4]аренов служит перспективным скаффолдом для создания хемосенсорных систем, биологически активных веществ и систем доставки лекарственных препаратов.

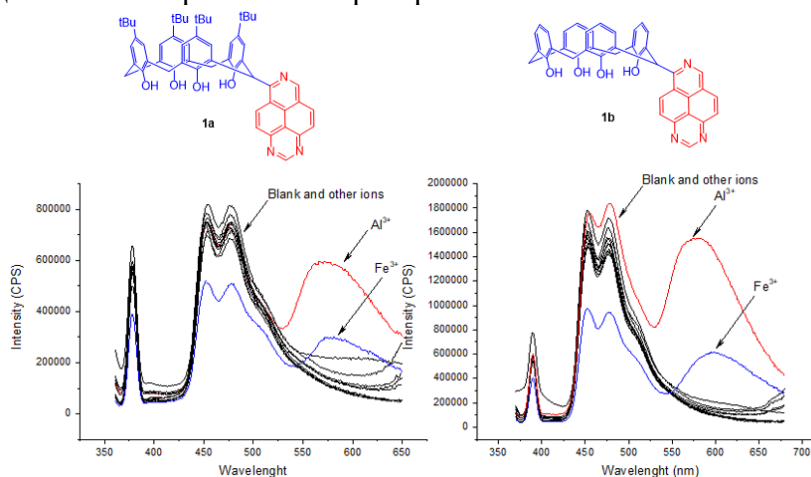


Рисунок 1 – Флуориметрическое обнаружение катионов Al^{3+} и Fe^{3+} мезо-функционализированным каликс[4]ареном

Для оценки ионофорной способности и селективности для полученных флуорофоров были записаны спектры эмиссии в присутствии избытка (10 эквивалентов) ионов различных металлов (Al^{3+} , Ba^{2+} , Be^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , K^{+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Na^{+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+}). Было установлено, что каликсарены, содержащие защищенную гидроксильную группу, не показали хорошие результаты в плане селективности к ионам различных металлов. В то время как в случае тетрагидроксикаликсаренов **1a**, **1b** наблюдается селективность на ионы Al^{3+} , Fe^{3+} , которая выражается в дополнительном пике эмиссии на 560 и 570 nm для **1a** и **1b** соответственно.

Исследование финансировалось Советом по грантам при Президенте РФ для государственной поддержки молодых российских ученых в соответствии с исследовательским проектом № МК-1196.2020.3 (Соглашение № 075-15-2020-506).

PR-49

**НОВЫЕ ПОЛИФТОРСОДЕРЖАЩИЕ ЛИГАНДНЫЕ СИСТЕМЫ
НА ОСНОВЕ 2,2'-БИПИРИДИНОВ И 1,2,4-ТРИАЗИНОВ В ДИЗАЙНЕ
ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ
МАРГАНЦА И МЕДИ**

**Т.Д. Мосеев,¹ Е.А. Никифоров,¹ М. В. Вараксин,^{1,2} Д.С. Копчук,^{1,2} О.Н. Чупахин,^{1,2}
В.Н. Чарушин^{1,2}**

¹ Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина,
620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19

² Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского,
620041 Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22
E-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Полициклические азотсодержащие лигандные системы на основе 2,2'-бипиридинов и 1,2,4-триазинов представляют повышенный интерес в координационной и супрамолекулярной химии. Кроме этого, металлокомплексы, образованные данными лигандами широко используются в качестве катализаторов, в том числе для проведения электрокаталитических реакций. Отдельно стоит сказать, что введение атомов фтора или фторсодержащих групп в органические молекулы приводит к существенному изменению физико-химических характеристик веществ по сравнению с их нефторированными аналогами.

Для получения 6-(пентафторфенил)-5-фенил-2,2'-бипиридина была использована реакция аза-Дильса-Альдера с обратными электронными требованиями, соответствующего 5-(пентафторфенил)-6-фенил-3-(пиридил-2-ил)-1,2,4-триазина с 2,5-норборнадиеном. Также в настоящей работе было проведено исследование комплексообразующей способности синтезированных пентафторфенилсодержащих бидентатных лигандов на основе 2,2'-бипиридина и 1,2,4-триазина с гексафторацетилацетонатом марганца (II). Строение синтезированных металлокомплексов было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа (РСА).

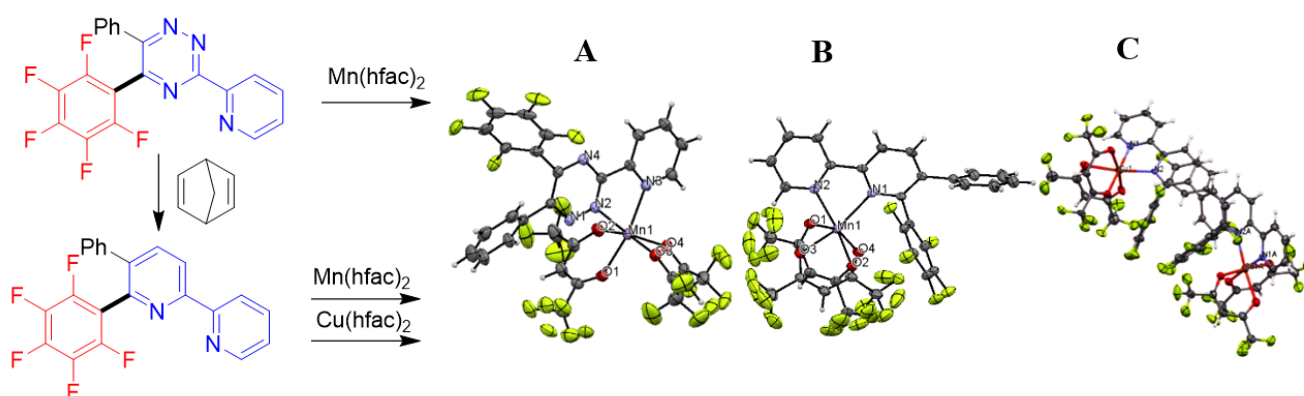


Рисунок 2. Получение комплексов на основе к 2,2'-бипиридина и 1,2,4-триазина с гексафторацетилацетонатом марганца и меди

Таким образом, был предложен эффективный путь синтеза к 2,2'-бипиридиновым и 1,2,4-триазиновым лигандам, содержащих пентафторфенильный фрагмент и изучена их комплексообразовательная способность на примере солей марганца и меди. Полученные вещества представляют потенциальный интерес в области координационной химии, а также в качестве перспективных материалов для электрокатализа.

PR-50

**ПРЯМАЯ НУКЛЕОФИЛЬНАЯ С-Н ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ
2H-ИМИДАЗОЛ-1-ОКСИДОВ ФРАГМЕНТАМИ ФЕНОЛОВ
В СИНТЕЗЕ НОВЫХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ****Е. А. Никифоров¹, Т. Д. Мосеев¹, М. В. Вараксин^{1,2}, В. Н. Чарушин^{1,2}, О. Н. Чупахин^{1,2}**¹ *Уральский федеральный университет им. первого президента России Б. Н. Ельцина, 620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19*² *Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, 620041 Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22*

E-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

В настоящее время одной из актуальных задач органического синтеза является разработка методологий для создания перспективных органических молекул путем построения новых углерод-углеродных (C-C) связей между функциональными блоками. Данные процессы должны быть не только высокоэффективными, но и соответствовать таким базовым принципам зеленой химии, как минимизация использования токсичных растворителей и реагентов, а также быть энерго- и ресурсоэффективными. Одним из таких приемов является методология прямой С–Н функционализации. Частным случаем методологии С–Н модификации является реакция нуклеофильного замещения водорода (S_N^H), которая в настоящее время успешно применяется для направленной модификации (аза)гетероциклических субстратов как ароматической, так и неароматической природы.

Новые азагетероциклические молекулы, функционализированные фрагментом фенола, были получены путем нуклеофильного замещения водорода в 2H-имидазол-1-оксидах. При действии ацетилхлорида на имидазол-N-оксид **2** образуется активированная форма имидазол-N-оксида [1], впоследствии подвергаемая нуклеофильной атаке со стороны фенола **1**. Дальнейшее элиминирование молекулы уксусной кислоты приводит к образованию имидазолильных производных фенолов в виде солей – гидрохлоридов **3**. Полученные соли могут быть переведены в соответствующие им основания **4** под действием водно-спиртового раствора гидрокарбоната натрия.

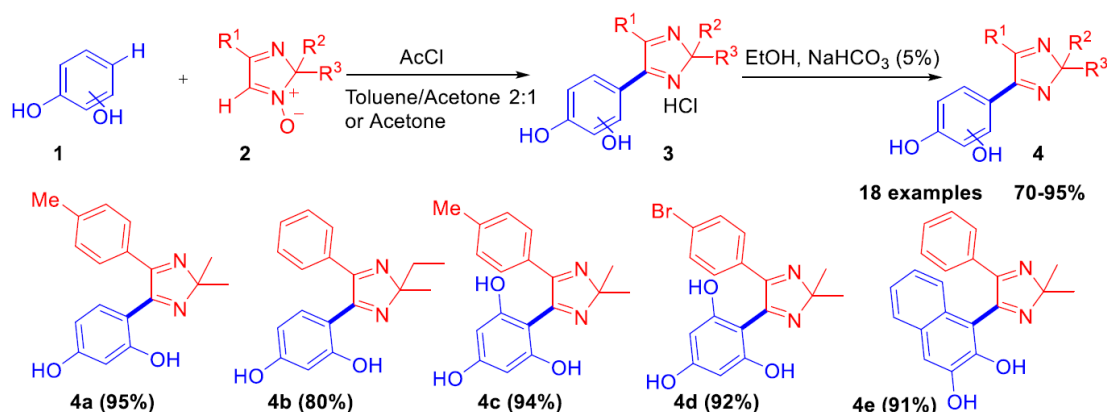


Рисунок 3 – Нуклеофильная функционализация 2H-имидазол-1-оксидов фрагментами фенолов

В результате исследования был разработан новый метод получения азагетероциклических производных фенолов, путем С–Н/С–Н сочетаний 2H-имидазол-1-оксидов с фенолами в присутствии ацетилхлорида. Было получено 18 новых азагетероциклических производных фенолов с выходами 70–95%, обладающих потенциальной антирадикальной активностью.

Библиографический список

1. Varaksin M., Moseev T., Charushin V., Chupakhin O., Trofimov B. (2017). *Org. Biomol. Chem.* Vol. 15, pp. 8280–8284.

Исследование проводилось при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (соглашение № 075-15-2020-777).

PR-51

АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ КРЕМНИЙТИТАНБОР- И КРЕМНИЙТИТАНЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ГЛИЦЕРОГИДРОГЕЛЕЙ

Е. О. Ермош¹, Е. Ю. Никитина², Е. В. Шадрина², Т. Г. Хонина²¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 20/22.
E-mail: ketrinerm92@gmail.com

Ранее золь-гель методом с использованием глицеролатов кремния и титана в качестве прекурсоров был получен кремнийтитансодержащий глицерогидрогель (Si,Ti-гель), обладающий противовоспалительным, ранозаживляющим и транскутанным (трансмукозальным) действием¹. С целью расширения спектра фармакологической активности геля представляло интерес получить новые кремнийтитанбор- и кремнийтитанцинксодержащие глицерогидрогели (Si,Ti,B- и Si,Ti,Zn-гель), дополнительно проявляющие антимикробные свойства. Используемые для этой цели бисглицеролаты бора обеспечат антисептическое действие, моноглицеролат цинка – антимикробную активность.

Новые Si,Ti,B- и Si,Ti,Zn-гели синтезированы золь-гель методом при взаимодействии глицериновых растворов глицеролатов кремния, титана, бора или цинка с водой в мольных соотношениях $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 : \text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 : \text{HB}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)_2 : \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 2 : 16 : 100$ и $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 : \text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_4 : \text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) : \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 0,75 : 20,5 : 100$. Установлены закономерности и выявлены особенности гелеобразования, определен механизм, предложена структура.

Антимикробную (антибактериальную и фунгицидную) активность гелей исследовали методом диффузии в агар². В качестве положительного контроля использовали 3%-ную тетрациклиновую мазь; в случае *C. albicans* – 1%-ный раствор экзодерила (таблица 1).

Таблица 1 – Антимикробная активность Si,Ti,B- и Si,Ti,Zn-гелей

| Тест-культура | Зона ингибирования, мм | | | |
|--|------------------------|--------------|---------------|----------|
| | Si,Ti-гель | Si,Ti,B-гель | Si,Ti,Zn-гель | Контроль |
| <i>E. coli</i> | 0 | 15 | 14 | 32 |
| <i>St. aureus</i> | 0 | 21 | 18 | 41 |
| <i>Methicillin-resistant S. aureus</i> | 12 | 28 | 12 | 13 |
| <i>Ps. aeruginosa</i> | 0 | 21 | 0 | 15 |
| <i>Str. pyogenes</i> | 0 | 28 | 20 | 40 |
| <i>C. albicans</i> | 0 | 32 | 0 | 11 |

Установлено, что Si,Ti,B-гель проявляет более высокую антимикробную активность, чем Si,Ti,Zn-гель, превосходящую в ряде случаев положительный контроль. Si,Ti-гель антимикробных свойств практически не проявляет.

Si,Ti,B-гель может быть эффективной и безопасной альтернативой известным антимикробным средствам топического применения.

Библиографический список

1. Mechanism of structural networking in hydrogels based on silicon and titanium glycerolates / T. G. Khonina, A. P. Safronov, E. V. Shadrina [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – Vol. 365. – P. 81–89.
2. Structural features and antimicrobial activity of hydrogels obtained by the sol–gel method from silicon, zinc, and boron glycerolates / T. G. Khonina, N. V. Kungurov, N. V. Zilberberg [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology – 2020. – V. 95. – P.682–692.

СИНТЕЗ И ПСИХОТРОПНАЯ АКТИВНОСТЬ РЯДА С(4)-ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРОГЛУТАМИНОВЫХ КИСЛОТ

**И. А. Низова¹, А. Ю. Вигоров¹, Г. Л. Левит¹, Л. Ш. Садретдинова¹, Д. А. Бакулин²,
Н. С. Ковалев², И. Н. Тюренков², В. П. Краснов^{1,3}**

¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22.

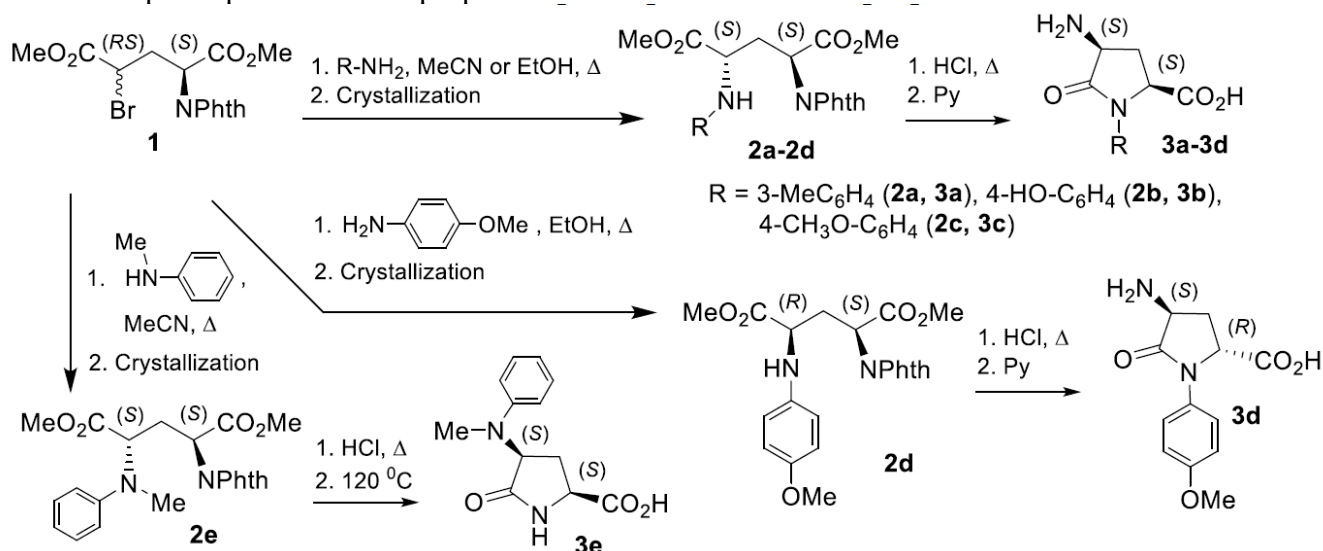
²Кафедра фармакологии и фармации Института НМФО Волгоградского государственного
медицинского университета Министерства здравоохранения Российской Федерации,
400087, Россия, г. Волгоград, ул. Новороссийская, 39.

³Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: ca@ios.uran.ru

Среди производных пироглутаминовой кислоты известны соединения, обладающие психотропной активностью. Например, фасорацетам применяется для улучшения памяти, снижения симптомов депрессии, а также для смягчения возрастного спада когнитивных функций. Аликаписат – селективный ингибитор синтеза кальпаина – может найти применение в лечении болезни Альцгеймера.

В продолжение наших исследований по синтезу и исследованию психотропной активности производных 4-аминопироглутаминовой кислоты¹ мы синтезировали ряд аминокислот **3a-3e**. Строение соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, элементного анализа и масс-спектрометрии высокого разрешения.



Исследование психотропной активности соединений **3a-3e** проведено *in vivo* (крысы). В тесте «открытое поле» двигательная активность животных, получавших исследуемые соединения, значимо не отличалась относительно животных контрольной группы. Анксиолитическую активность, сравнимую с препаратом сравнения (фенибут), в тесте «приподнятый крестообразный лабиринт» проявило соединение **3b**. Ноотропную активность в тесте экстраполяционного избавления проявили соединения **3b** и **3c**. Исследованные соединения обладают малой токсичностью (LD₅₀ 3000 мг/кг и более, мыши).

Библиографический список

1. Синтез и исследование психотропных свойств 1-замещенных 4-амино-5-оксопролинов / А. Ю. Вигоров, В. П. Краснов, И. А. Низова [и др.] // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2020. – Т. 494. – С. 9–14.

PR-53
NOVEL FLUORINE-CONTAINING DERIVATIVES
OF 2-METHYLTHIO-4-ARYLAMINOQUINAZOLINES

E. V. Nosova^{1,2*} Yu. V. Permyakova,¹ G. N. Lipunova,² V. N. Charushin^{1,2}

¹ Chemical Technology Institute, UrFU, 620002 Ekaterinburg, 19 Mira St.

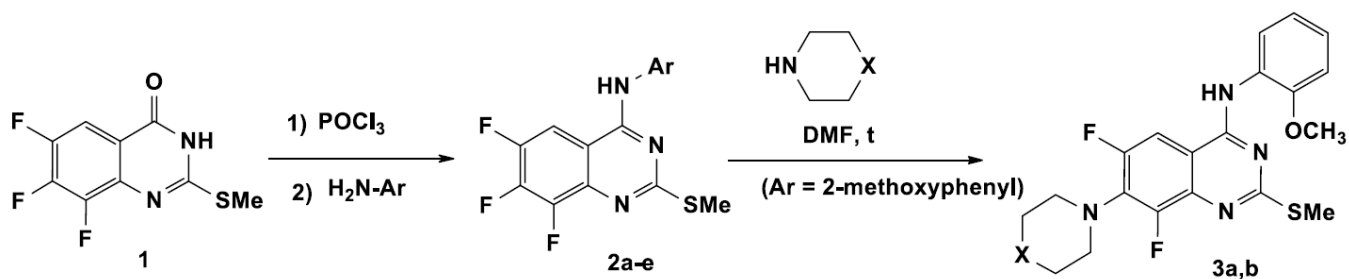
² Institute of Organic Synthesis, 620219 Ekaterinburg, 22 S. Kovalevskoy St.

*E-mail: emilia.nosova@yandex.ru

Abstract. Quinazoline represents an attractive scaffold for drug design, and some 4-amino-substituted quinazolines are of great value as potential antitubercular agents.¹

Previously we developed new synthetic approach to 2-methylthio-6,7,8-trifluoroquinazolin-4(3H)-one **1** based on cyclocondensation of tetrafluorobenzoylchloride with S-methylisothiourrea.²

The synthesis of novel 4-arylaminoquinazolines **2** was performed through chloro-desoxygenation and subsequent nucleophilic substitution at position 4. Reactions of **2** with cycloalkylimines were studied and some differences from 4-anilino counterpart³ were revealed.



2: Ar = 4-methoxyphenyl (**a**), 2-methoxyphenyl (**b**), 4-(methoxycarbonyl)phenyl (**c**), 4-bromophenyl (**d**), 3-nitro-4-fluorophenyl (**e**); **3:** X = N-COOEt (**a**), O (**b**).

Arylaminoquinazoline **2b** demonstrated the best tuberculostatic activity *in vitro*.

References

6. New 2-Ethylthio-4-methylaminoquinazoline derivatives inhibiting two subunits of cytochrome bc1 in Mycobacterium / A. Lupien, C. S.-Y. Foo, S. Savina, A. Vocat, J. Piton, N. Monakhova, A. Benjak, D. A. Lamprecht, A. J. C. Steyn, K. Pethe, V. A. Makarov, S. T. Cole // PLoS Pathog. – 2020. – Vol. 16. – e1008270.
7. A new approach to fluorinated 4(3H)-quinazolinones / A. A. Layeva, E. V. Nosova, G. N. Lipunova, T. V. Trashakhova, V. N. Charushin // J. Fluorine Chem. – 2007. – Vol. 128. – P. 748–754.
8. Synthesis and antiviral activity of fluorine-containing 4-arylaminoquinazolines / G. N. Lipunova, E. V. Nosova, A. A. Layeva, V. N. Charushin // Chem. Pharm. Journ. – 2011. – Vol. 45(12). – P. 76–79.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation (project № FEUZ-2020-0058 (H687.42E.223/20)) and the Russian Foundation for Basic Research (grant # 18-03-00112)

PR-54

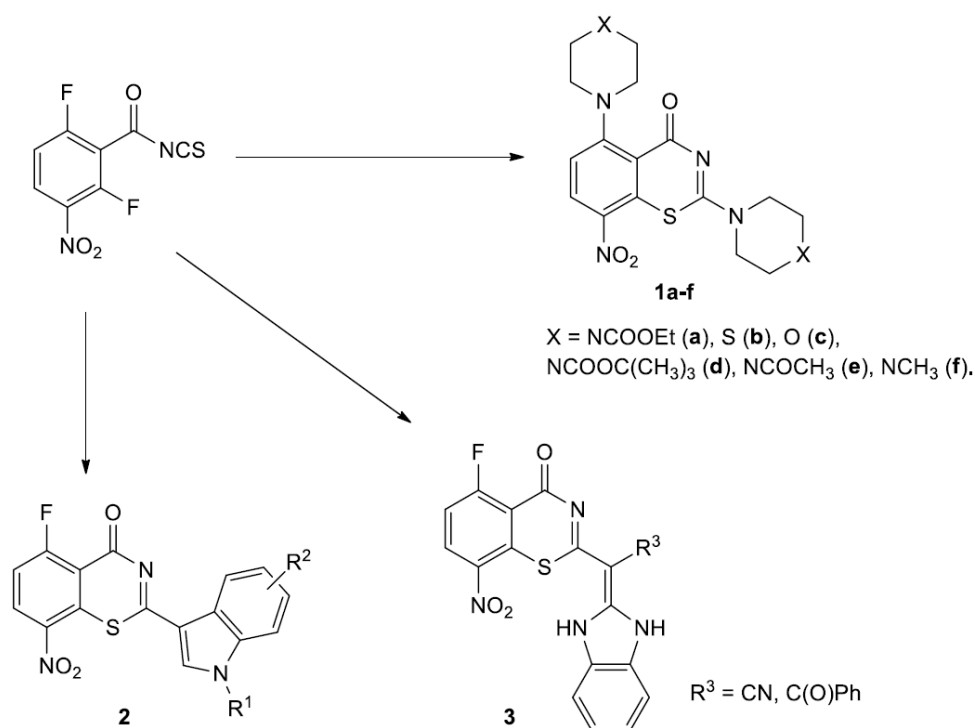
NOVEL 8-NITROSUBSTITUTED 1,3-BENZOTHAZIN-4-ONES

E. V. Nosova*, O. A. Batanova*Chemical Technology Institute, UrFU, 620002 Ekaterinburg, 19 Mira St.*

*E-mail: emilia.nosova@yandex.ru

Abstract. Many synthetic benzothiazines play an important role in the treatment of various diseases. Some 2-amino substituted 1,3-benzothiazin-4-ones (2-amino-1,3-benzothiazinones) represent a promising new class of antitubercular agents.¹ Recently we have reported the synthesis of novel fluorinated 2-cycloalkylaminosubstituted 1,3-benzothiazin-4-ones through the addition of N-nucleophiles to *ortho*-fluorobenzoylisothiocyanates and subsequent cyclization of fluorobenzoyl-thioureas, and 5-fluoro-2-(4-ethoxycarbonylpiperazin-1-yl)-1,3-benzothiazin-4-one was chosen as leading compound.²

The synthesis of novel 2,5-bis(cycloalkylamino)-8-nitro-1,3-benzthiazin-4-ones **1** was performed based on 2,6-difluorobenzoic acid. It was shown that ethoxycarbonylpiperazino derivative **1a** surpasses in tuberculostatic activity its 5-fluoro-8H-counterpart. We demonstrated the difference in the behavior of C-nucleophiles and N-nucleophiles under the reaction with 2,6-difluoro-3-nitrobenzoylisothiocyanate: application of C-nucleophiles allows to obtain derivatives of 5-fluoro-8-nitrobenzothiazinone **2**, **3**, whereas the reaction with cycloalkylimines fails to avoid the nucleophilic substitution of fluorine at position 5.



The proposed strategy opens wide opportunities for varying the substituent at position 2 of 8-nitrobenzothiazin-4-ones.

References

1. Recent advancements in the development of anti-tuberculosis drugs / S. Chetty, M. Ramesh, A. Singh-Pillay, M. Soliman // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2017. – Vol. 27. – P. 370-86.
2. Synthesis and antitubercular evaluation of fluorinated 2-cycloalkylimino substituted 1,3-benzothiazin-4-ones / E. V. Nosova, O. A. Batanova, G. N. Lipunova, S. K. Kotovskaya, P. A. Slepukhin, M. A. Kravchenko, V. N. Charushin // *J. Fluorine Chem.* – 2019. – Vol. 220. – P. 69-77.

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation (project № FEUZ-2020-0058 (H687.42E.223/20)) and the Russian Foundation for Basic Research (grant # 18-03-00112)

PR-55

ИССЛЕДОВАНИЕ ОТКЛИКА К NO_2 ПЛЕНОК ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРЕДЫСТОРИИ РАСТВОРОВ СОЛИ СВИНЦА

К. А. Нурисламова¹, А. С. Франц¹, В. Ф. Марков^{1,2}, Л. Н. Маскаева^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

² Уральский институт ГПС МЧС России, 620022, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22
E-mail: kseniya.timina@bk.ru

Ряд исследователей обнаружили влияние температуры, электромагнитных полей, давления и множества других факторов на структуру и физико-химические свойства водных растворов. В данной работе продемонстрировано влияние температуры на отклик пленок твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ в присутствии в воздухе NO_2 . В исследовании проводилась температурная обработка раствора ацетата свинца, входящего в состав реакционной смеси. Первая группа исследуемых растворов была подвергнута охлаждению до 275 К и 283 К, вторая группа была контрольной 298 К и третья группа подвергалась нагреву до 313 К, 353 К. Для изучения отклика пленок твердых растворов к диоксиду азота основным параметром было взято изменение омического сопротивления сенсорных элементов, изготовленных из полученных пленок: $R_t / R_0 \cdot 100\%$, где R_0 – начальное омическое сопротивление, в отсутствие газа; R_t – омическое сопротивление в момент времени t от начала его контакта с NO_2 .

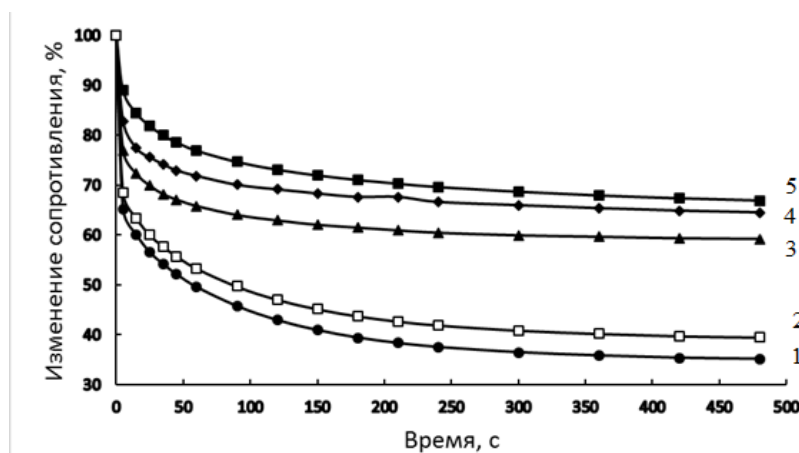


Рисунок 1 – Отклик к диоксиду азота пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, синтезированных с использованием реакционной смеси с предысторией раствора 0,04 М ацетата свинца: охлаждение до 275 К(1); 283 К (2); без температурного воздействия (3); нагрев до 313 К (4); 353 К(5). Концентрация NO_2 в воздушной среде 100 мг/м³.

В ходе эксперимента было обнаружено снижение отклика примерно на 10% у пленок, которые испытывали температурный нагрев по сравнению с контрольной группой. В то же время отклик у группы образцов с предварительным охлаждением увеличился по сравнению с контрольной группой примерно на 25%. Полученные результаты проведенных экспериментов по предварительной температурной обработке компонентов реакционных смесей говорят о значительных различиях в сенсорных свойствах полученных пленок.

Библиографический список

1. Петухова Т. А. Температурная память водного раствора соли свинца: кинетика осаждения, структура и свойства пленок PbS . / Т. А. Петухова, В. Ф. Марков, Л. Н. Маскаева, В. И. Воронин // Ж. Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования. 2007. № 2. С. 153–160.

MODELING THE ANTITUBULIN ACTIVITY OF BENZIMIDAZOL-2-YL CARBAMATES: MINI-REVIEW

K. L. Obydenov,¹ O. N. Kanwugu,¹ T. A. Kalinina,¹ T. V. Glukhareva^{1,2}

¹*Ural Federal University of the first President of Russia B. N. Yeltsin,
19 Mira St, Yekaterinburg, 620002, Russia.*

²*I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis UB RAS,
20/22 S. Kovalevskoy / Akademicheskaya St, Yekaterinburg, 620990, Russia.
E-mail: k.l.obydenov@urfu.ru*

Abstract. Computer modeling has become the commonly used method to explain biological activity of substances [1]. Despite the technical attractiveness of this approach, there are serious difficulties in creating a theoretical model that would correspond to the experimental data [2]. The purpose of this mini-review is to systematize scientific efforts to predict the binding site of benzimidazol-2-yl carbamate derivatives with β -tubulin. Interest in the generalization of these studies is due to the fact that while the crystal structure of the complex tubulin with methyl [5-(2-thienylcarbonyl)-1H-benzimidazol-2-yl] carbamate 1 was published only in 2015 (PDB id 5CA1, Figure 1), some details of the interaction of benzimidazol-2-yl carbamates with β -tubulin could be predicted before it. This mini-review summarizes the results of such works.

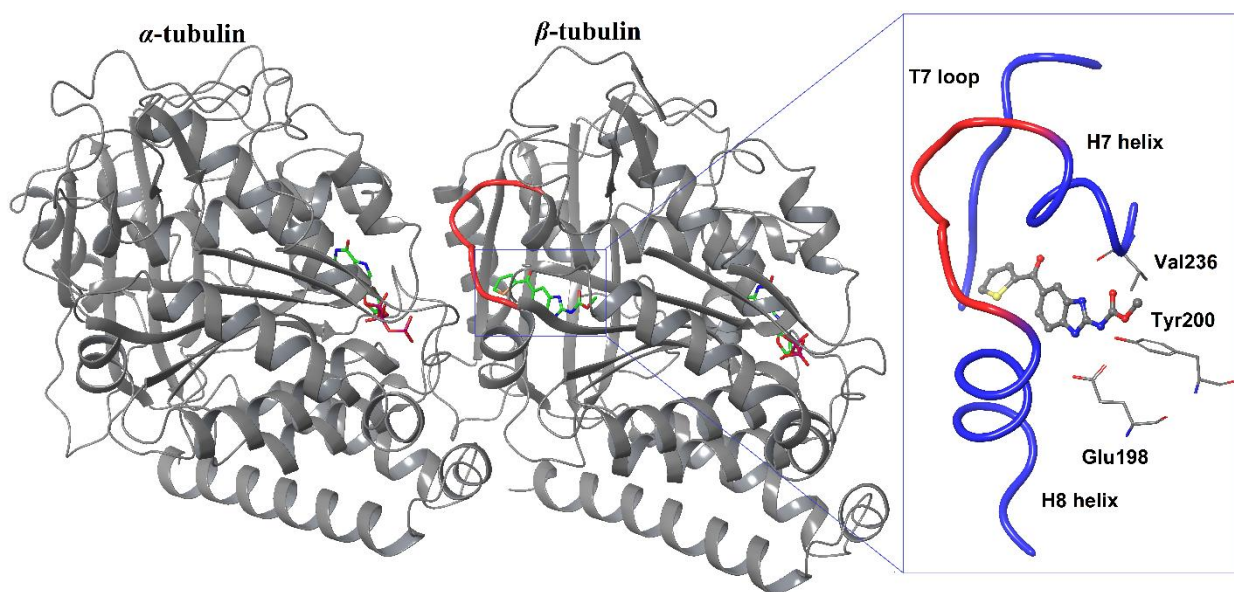


Figure 1. Nocodazole complex with tubulin (PDB id 5CA1).

References

1. Sarkar A. A Comparative Analysis of the Molecular Interaction Techniques for In Silico Drug Design / A. Sarkar, S. Sen // International Journal of Peptide Research and Therapeutics. – 2020. – Vol. 26, Iss. 1. – P. 209–223.
2. Y.-C. Chen, Trends in Pharmacological Sciences. – 2015. – Vol. 36, Iss. 2. – P. 78–95.

This research was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant No. 18-316-20018).

PR-57

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АКВАКОБАЛАМИНА С ХЛОРНОВАТИСТОЙ КИСЛОТОЙ

В. С. Осокин, И. А. Деревеньков, С. В. Макаров

*Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, Россия,
г. Иваново, Шереметевский пр. 7
E-mail: osokin.vladimir33@gmail.com*

Кобаламины (Cbl; витамин B₁₂) являются незаменимыми для организма человека комплексами кобальта, являющимися кофакторами метионинсинтазы и метилмалонил-КоА-мутазы¹. Модификация их структуры позволяет получать производные, обладающие антивитаминными, противомикробными, каталитическими и другими свойствами^{2,3}. В данной работе исследована кинетика и определены продукты модификации аквакобаламина (H₂OCbl) хлорноватистой кислотой (HOCl) в водных растворах различной кислотности.

Установлено, что модификация макроцикла аквакобаламина хлорноватистой кислотой протекает в кислой, нейтральной и слабощелочной средах, тогда как в более щелочной среде происходит разрушение хромофора. С помощью MALDI-масс-спектрометрии показано замещение одного атома водорода в структуре H₂OCbl на атом хлора. Методом ¹H-¹³C HSQC ЯМР спектроскопии доказано замещение протонов в C8 и C10 положениях корринового макроцикла на атом хлора. Стехиометрия реакции в нейтральной среде составляет [H₂OCbl]₀ : [HOCl]₀ = 1 : 3.

Показано, что реакция характеризуется первым порядком по H₂OCbl и дробным порядком по HOCl, находящимся в интервале от 1 до 2. Вероятно, в системе протекают два маршрута модификации коррина, включающих одну и две молекулы хлорноватистой кислоты. Во втором случае одна молекула HOCl обратимо связывается с коррином и является катализатором перераспределения электронной плотности, помогающим второй молекуле HOCl взаимодействовать с C8 и C10-положениями H₂OCbl.

Библиографический список

1. Redox chemistry of cobalamin and its derivatives / I. A. Dereven'kov, D. S. Salnikov, R. Silaghi-Dumitrescu [et al.] // Coordination Chemistry Reviews. – 2016. – Vol. 309. – P. 68–83.
2. Zelder F. Recent trends in the development of vitamin B₁₂ derivatives for medicinal applications / F. Zelder // Chemical Communications. – 2015. – Vol. 51. – P. 14004–14017.
3. Giedyk M. Vitamin B₁₂ catalysed reactions / M. Giedyk, K. Goliszewska, D. Gryko // Chemical Society Reviews. – 2015. – Vol. 44, Iss. 11. – 3391–3404.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ, проект № 19-73-00147.

PR-58

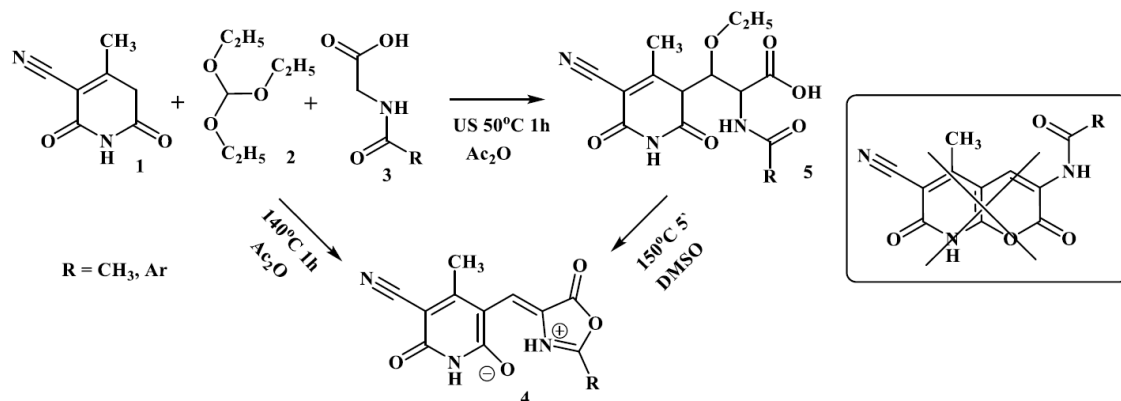
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЭРЛЕНМЕЙЕРА-ПЛЁХЛЯ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

Б. В. Папонов, Д. А. Ракитянский

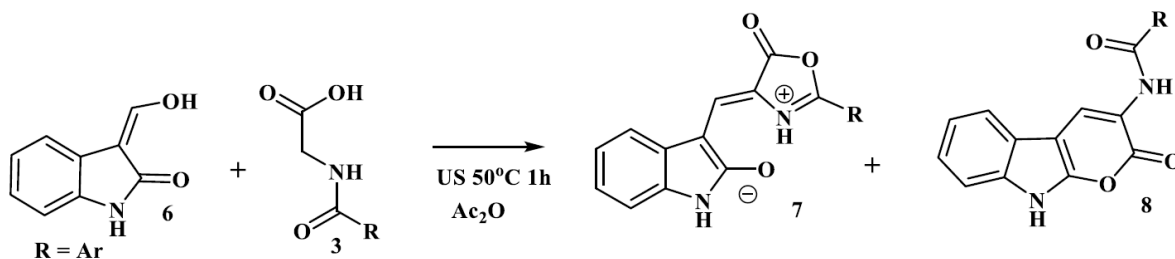
ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет»
(НИУ «БелГУ»), Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85

E-mail: paponov@bsu.edu.ru

В результате трехкомпонентной конденсации 3-циано-4-метилпиридин-2,6-диона **1** с триэтилортоформиатом **2** и гиппуровыми кислотами или N-ацетилглицином **3** в условиях проведения реакции Эрленмейера-Плётхля получены аналоги азлактонов **4**, существующие в форме внутренних солей. В случае проведения этой конденсации в условиях ультразвуковой активации были выделены интермедиаты реакции **5**, которые далее были циклизованы во внутренние соли **4** нагреванием в ДМСО.



Образования изомерных гетероаналогов 3-аминокумаринов, описанных ранее для подобных реакций с участием замещенных барбитуровой и тиобарбитуровой кислот в качестве СН-кислотной компоненты реакции [1], в нашем случае не наблюдалось.



В то же время 2-оксо-3-бензоиламинодигидропирано[2,3-*b*]индолы **8** были выделены как минорные продукты в реакции 3-гидроксиметилиндолин-2-она **6** с гиппуровыми кислотами **3**. Основными продуктами в этой реакции оказались внутренние соли **7**. Можно предположить, что соединения **8** образуются из продуктов **7** в результате фотохимической реакции Циммера.

Библиографический список

1. Aminoacids in the synthesis of heterocyclic systems. The synthesis of methyl 2-acetylamino-3-dimethylaminopropenoate and 2-(N-methyl-N-trifluoroacetyl)amino-3-dimethylaminopropenoate and their application in the synthesis of heterocyclic compounds / L. Kralj, A. Hvala, J. Svete [et al.] // J. Heterocycl. Chem. – 1997. – Vol. 34, Iss. 1, – pp. 247–255.

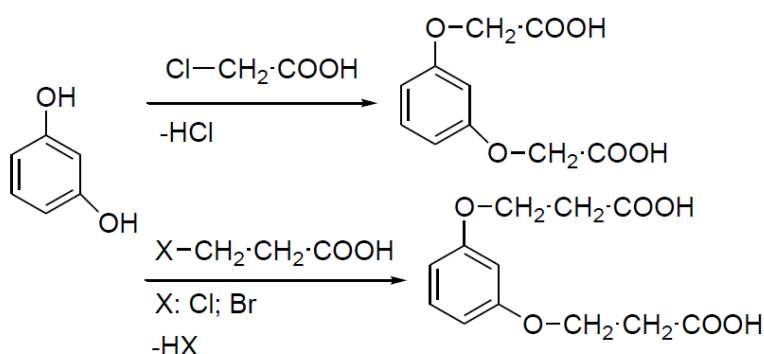
PR-59

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ РЕЗОРЦИНА

А. Н. Патрина¹, А. В. Пестов¹¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия,
г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 20/22

E-mail: algalameb@gmail.com

Из литературных данных хорошо известно, что карбоксиметилированный резорцин является эффективным лигандом, способным образовывать комплексные соединения^{1,2}.



Реакцию проводили в разных растворителях. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты карбоксиметилирования резорцина в различных растворителях, в течение 4 ч. при 120°C

| Растворитель | Кислота | Выход, % |
|--------------|-------------------|----------|
| Вода | Монохлоруксусная | 60 |
| Метанол | | 46 |
| Этанол | | 48 |
| Изопропанол | | 41 |
| Бутанол | | 49 |
| Вода | 2-хлорпропионовая | 0 |
| Вода | 3-хлорпропионовая | 0 |
| Вода | 3-бромпропионовая | 0 |

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы: при карбоксиметилировании в воде чистый продукт удалось получить только при использовании монохлоруксусной кислоты, а при использовании галогенпропионовых кислот в воде реакция протекает неэффективно и образуется смесь неразделяемых продуктов. Далее проводили карбоксиметилирование резорцина в спиртах, указанных в таблице. Ожидаемый продукт был получен во всех реакциях, но с низкой конверсией.

Библиографический список

1. Self-assembly and structures of new lanthanide coordination polymers with 1,3-phenylenebis(oxy)diacetic acid / Gao-Shan Yang , Lin Li , Chong-Bo Liu [et.al] // Polyhedron.-2014.-Vol. 72.-P. 83-89.
2. A novel macrocyclic organotin carboxylate containing a penta-nuclear long ladder/ Aboubacar Sidiki Sougoule , Zemin Mei , Xiao Xiao [et.al] // Journal of Organometallic Chemistry.- 2014.-Vol. 758.- P. 19-24.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ № 19-33-90155.

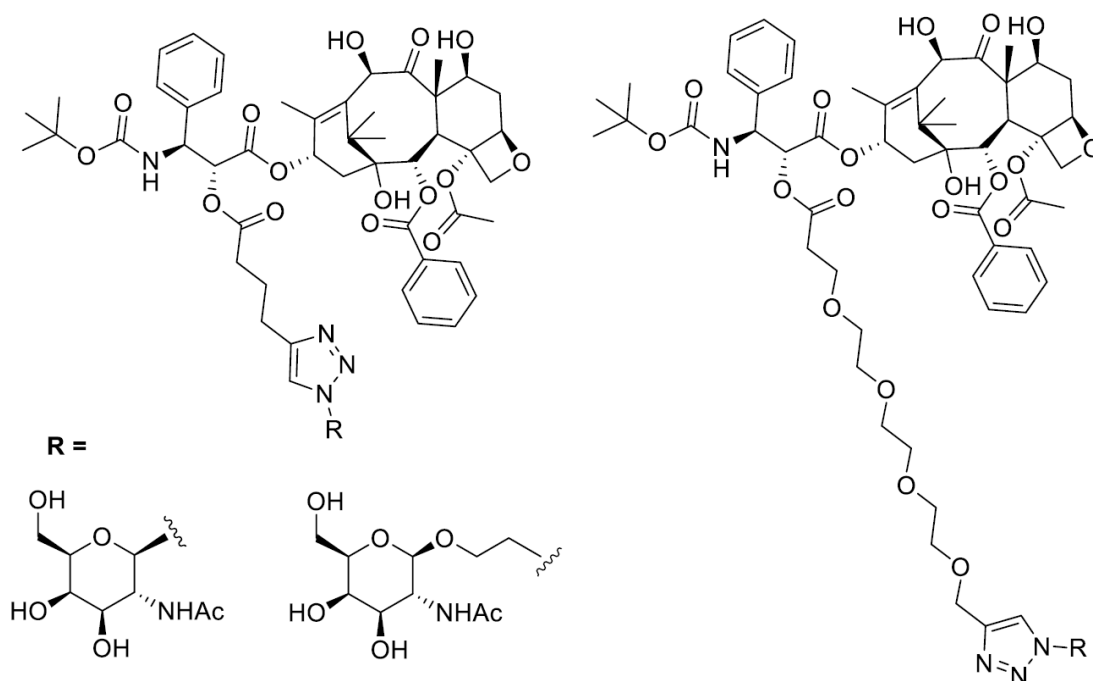
PR-60

**НОВЫЕ СИСТЕМЫ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ДОЦЕТАКСЕЛА
В ГЕПАТОЦИТЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ GalNAc**

Р. А. Петров, С. Р. Мефедова, Д. А. Гришин, Э. Ю. Ямансаров, Е. К. Белоглазкина.

*МГУ имени М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3.
E-mail: petrovrostaleks@gmail.com*

Химиотерапевтические агенты являются агрессивными по отношению к тканям организма веществами. Побочная токсичность, которую претерпевают на себе здоровые ткани, является основным негативным фактором применения химиотерапии. Данную проблему может решить применением подхода адресной доставки лекарственного средства непосредственно в клетки опухоли¹.



В рамках данной работы исследуются синтетические подходы к созданию низкомолекулярных средств адресной доставки доцетаксела в клетки печени и их биологические свойства. В качестве мишени выбран ASGP-рецептор, трансмембранный белок, в больших количествах присутствующий на поверхности гепатоцитов. Взаимодействие его с производными N-ацетилгалактозамина запускает процесс внутриклеточного эндоцитоза, что позволяет использовать структуры подобного строения для адресной доставки различных лекарственных средств².

Библиографический список

1. Synthesis and biological evaluation of novel doxorubicin-containing ASGP-R-targeted drug-conjugates/ Ivanenkov Y. A. [et al.] //Bioorganic & medicinal chemistry letters. – 2018. – V. 28. – №. 3. – P. 503-508.
2. Synthesis and biological evaluation of novel mono-and bivalent ASGP-R-targeted drug-conjugates/ Petrov R. A. [et al.] //Bioorganic & medicinal chemistry letters. – 2018. – V. 28. – №. 3. – P. 382-387.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 18-33-20106

PR-61

**МИКРОКАПСУЛЫ ИЗ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И КАРБОПОЛОВ
(МАРКИ 940 И ETD 2020): ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ, ВКЛЮЧЕНИЕ
И ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ**

Е. В. Попова¹, П. В. Морозова², М. В. Успенская², А. С. Радилов¹

¹*НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека ФМБА России, 188663, Россия,
Ленинградская область, г.п. Кузьмоловский, ст. Капитолово, корп. 93;*

²*Университет ИТМО, 197101, Россия, г. Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49.
E-mail: arabka2008@mail.ru*

Работа посвящена разработке методики формирования полимерной пероральной системы доставки, состоящей из альгината натрия и карбопола двух марок (940 и ETD 2020) и исследованию физико-химических свойств полученной системы.

Альгинат натрия способен формировать микрокапсулы за счет электростатического сшивания би- и мультивалентными катионами, такими, как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Ba^{2+} , или Sr^{2+} , анионных карбоксильных групп ($-\text{COO}^-$). Для усиления устойчивости микрокапсулы к кислым значениям pH в структуру микрокапсулы из альгината натрия был введен другой полимер – карбопол. За счет редкосшитой структуры карбополы обладают способностью к ограниченному набуханию, что, в свою очередь, позволяет использовать его для разработки пролонгированных гидрогелевых форм лекарственных препаратов. Карбопол – мукоадгезивный полимер, являющийся производным акриловой кислоты и C10-C30 алкилакрилата, кросс-сшитый с аллилпентаэритролом.

В работе были рассмотрены три модельных препарата: бычий сывороточный альбумин (ММ=65 кДа), для удобства визуализации меченный родамином Б, куркумин – гидрофобный полифенол, оказывающий противоопухолевое, противовоспалительное, антиоксидантное, антимикробное, антидиабетическое и противоревматическое действия, а также ресвератрол – нефлавоноидное полифенольное соединение, обладающее нейропротекторным, противовоспалительным, антидиабетическим, противовирусным, антибактериальным, противоопухолевыми действиями на организм.

В ходе работы были выбраны оптимальные с точки зрения включения условия формирования гидрогелевых микрокапсул, имеющих при этом минимальный разброс по размерам: интенсивность перемешивания – 300 об/мин, время перемешивания – 15 мин, количественное соотношение растворов – 1 мас.% Alg Na + 2 мас.% Carbopol 940. Было показано, что введение триэтаноламина не всегда оказывает положительный эффект на включение объекта в систему доставки. Карбопол марки 940 показал себя наиболее эффективным по сравнению с ETD 2020 как с точки зрения включения модельных препаратов, так и их высвобождения.

Библиографический список

1. Anand P. Bioavailability of curcumin: problems and promises / A. B. Kunnumakkara, R. A. Newman, B. B. Aggarwal // Molecular pharmaceutics. – 2007. – Vol. 4, Iss. 6. – P. 807–818.
2. Rajput A. In situ nanostructured hydrogel of resveratrol for brain targeting: in vitro-in vivo characterization / A. Bariya, A. Allam, S. Othman, S.B. Butani // Drug delivery and Translation Research. – 2018. – Vol. 8. – P. 1460–1470.
3. Amri A. Administration of resveratrol: What formulation solutions to bioavailability limitations? / J.C. Chaumeil, S. Sfar, C. Charrueau // Journal of Controlled Release. – 2012. – Vol.185. – P. 182–193.

PR-62

**СОПРЯЖЕННЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ПРЕДСКАЗАНИЯ
КОНСТАНТЫ ТАУТОМЕРНОГО РАВНОВЕСИЯ
И КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОСТИ**

А. Рахимбекова, Д. В. Занков, Т. Р. Гимадиев, Р. И. Нугманов, Т. И. Маджидов, М. А. Казымова, И. И. Баскин, А. Варнек

*Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008,
Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.
E-mail: asima.astana@outlook.com*

В данной работе предложена и реализована методология совместного моделирования и предсказания двух линейно связанных величин на примере константы кислотности и константы прототропного таутомерного равновесия. Соответствующее уравнение М. И. Кабачникова, открытое советским химиком и связывающее данные характеристики, используется почти во всех хемоинформатических инструментах предсказания константы таутомерного равновесия (TauThor MoKa [1], ChemAxon Tautomerizer [2]). Нами было показано, что качество таких расчетов достаточно низкое [3]. Проблема применения уравнения заключается в том, что некоторых таутомеров в равновесии очень мало, и определить их кислотность невозможно. Вероятность ошибки при их предсказании высока, и получаются неверные результаты.

В ходе текущей работы построены модели на основе множественной линейной регрессии и нейронных сетей для одновременного предсказания двух функционально-связанных величин. На данный момент предложенный нами метод моделирования является наилучшим по показателям R^2 и RMSE, позволяющим одновременно и надежно предсказывать кислотность соединений, в том числе различных таутомерных форм, и константу таутомерного равновесия [4]. Качество предсказаний подтверждено с использованием внешней тестовой выборки. Таким образом, предложенная методология совместного моделирования позволяет методами машинного обучения успешно использовать фундаментальные химические законы при предсказании свойств химических объектов (молекул и реакций).

Библиографический список

1. Milletti, F. Tautomer enumeration and stability prediction for virtual screening on large chemical databases / F. Milletti, L. Storchi, G. Sforna, S. Cross, G. Cruciani // J Chem Inf Model. – 2009. – Vol. 49. – P. 68–75.
2. Szegezdi, J. Tautomer generation. pKa based dominance conditions for generating dominant tautomers / J. Szegezdi, F. Csizmadia // 234th ACS Natl. Meet. Boston, MA, August 19-23. – 2007.
3. Gimadiev, T.R. Assessment of tautomer distribution using the condensed reaction graph approach / T. R. Gimadiev, T. I. Madzhidov, R. I. Nugmanov, I. I. Baskin, I. S. Antipin, A. Varnek // J Comput Aided Mol Des. – 2018. – Vol. 32. – P.401–414.
4. Zankov, D.V. Conjugated Quantitative Structure-Property Relationship Models: Application to Simultaneous Prediction of Tautomeric Equilibrium Constants and Acidity of Molecules / D. V. Zankov, T. I. Madzhidov, A. Rakhimbekova, T. R. Gimadiev, R. I. Nugmanov, M. A. Kazymova, I. I. Baskin, A. Varnek // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2019. – Vol. 59. – P. 4569-4576.

Исследование поддержано Министерством образования молодежи и спорта Чешской Республики, соглашение MSMT-5727/2018-2, а также Министерством высшего образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.587.21.0049 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58718X0049).

PR-63

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ:
КАКИЕ ДЕСКРИПТОРЫ ЛУЧШЕ ВСЕГО ИСПОЛЬЗОВАТЬ?**

**А. Рахимбекова, Г. И. Минибаева, Д. Мазитов, А. Кокорин, А. Семенова,
Р. И. Нугманов, П. Г. Полищук, Т. И. Маджидов, А. Варнек**

*Химический институт им. А. М. Бутлерова, Казанский федеральный университет, 420008,
Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18.
E-mail: asima.astana@outlook.com*

Одной из актуальных проблем в области QSAR/QSPR-моделирования для химических реакций является поиск оптимального набора дескрипторов, которые смогли бы описать взаимосвязь «структура – реакционная способность» для разнообразных типов химических реакций.

В работе проведен сравнительный анализ различных способов дескрипторного представления химических реакций для прогнозирования константы скорости реакций и константы равновесия. Реакции представлены в виде (1) дескрипторов набора реагентов и продуктов либо их конкатенации или разности (2) фрагментных ISIDA дескрипторов для конденсированного графа реакции (КГР) [1] и в виде (3) SiRMS дескрипторов смеси молекул реагентов и продуктов [2]. Представление реакции в виде КГР также использовали для вычисления векторов контекстного сходства, графовых ядер сходства, а также для применения графовых нейронных сетей. Для сравнения дескрипторов использовали широко применяемые в литературе разностные молекулярные отпечатки, имплементированные из библиотеки RDKit [3–4]. Сопоставление различных подходов проведено на четырех наборах данных по реакциям: бимолекулярного замещения, бимолекулярного элиминирования, реакций Дильса – Альдера и таутомерного равновесия.

В результате проведенного анализа обнаружено, что каждый из рассмотренных способов представления реакций может быть использован для моделирования связи «структура – реакционная способность». Графовые нейронные сети на основе КГР и модели, построенные на фрагментных дескрипторах КГР, в среднем показывают более высокое качество результатов по сравнению с остальными способами описания реакций.

Библиографический список

1. Varnek, A. Substructural fragments: an universal language to encode reactions, molecular and supramolecular structures / A. Varnek, D. Fourches, F. Hoonakker, V.P. Solov'ev // Journal of Computer-Aided Molecular Design. – 2005. – Vol. 19 – P. 693–703.
2. Polishchuk, P. Structure-reactivity modeling using mixture-based representation of chemical reactions / P. Polishchuk, T. Madzhidov, T. Gimadiev, A. Bodrov, R. Nugmanov, A. Varnek // Journal of Computer-Aided Molecular Design. – 2017. – Vol. 31 – P. 829–839.
3. Schneider, N. Development of a novel fingerprint for chemical reactions and its application to large-scale reaction classification and similarity / N. Schneider, D. M. Lowe, R. A. Sayle, G. A. Landrum // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2015. – Vol. 55 – P. 39–53.
4. Schneider, N. What's what: The (nearly) definitive guide to reaction role assignment / N. Schneider, N. Stiefl, G.A. Landrum // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2016. – Vol. 56 – P. 2336–2346.

Исследование поддержано Министерством образования молодежи и спорта Чешской Республики, соглашение MSMT-5727/2018-2, а также Министерством высшего образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.587.21.0049 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58718X0049)

PR-64

**СТРОЕНИЕ ЛАНТАНОВОГО КОМПЛЕКСА
S-2-(2-ПИРИДИЛ)ЭТИЛТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ****А. П. Родионова, А. В. Пестов**

¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия,
г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской /Академическая, 20/22
E-mail: alyonarod@mail.ru

Изучение строения координационных соединений в зависимости от закономерно изменяющегося строения лигандов дает возможность сформулировать выводы, характеризующие как фундаментальные проблемы формирования координационных соединений, так и прикладное значение их использования.

С целью получения структурных аналогов 3-аминопропионовой кислоты, производные которой ранее продемонстрировали способность формировать ди-, три- и тетраядерные комплексы меди(II) и никеля(II)¹, и выявления влияния состава и строения хелатирующих лигандов на структуру координационного соединения в настоящей работе использовали прямую реакцию присоединения тиогликолевой кислоты к 2-винилпиридину. Функционализирование проводили в водном растворе при 70 °С в течение суток. Выход продукта достигает 95%. Синтезированная S-2-(2-пиридил)этилмекаптоуксусная кислота обеспечивает и формирование комплекса лантана (III) состава M:L=2:6 (рис. 1), для его получения использовали реакцию обмена карбоксилата натрия с соответствующей неорганической солью.

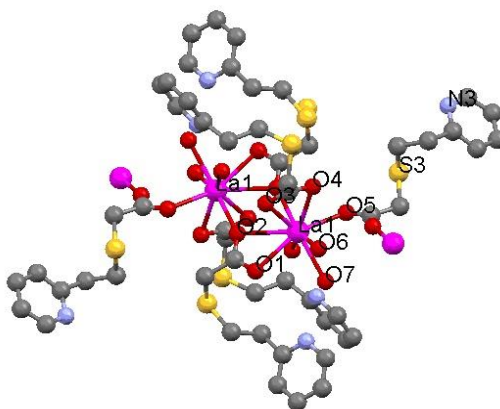


Рисунок 1 – Молекулярное строение тетрааквагекса(S-2-(2-пиридил)этилтиоацетато)дилантан(III) по данным РСА. Атомы водорода не изображены. Основные длины связей и расстояния, Å: 2.602 (La1-O1), 2.765 (La1-O2), 2.580 (La1-O3), 2.646 (La1-O4), 2.506 (La1-O5), 2.496 (La1-O6), 2.544 (La1-O7), 2.524 (La1-O8), 4.542 (La1-La1).

В комплексе каждый металлоцентр формирует координационное окружение девятью атомами кислорода. Из них два атома принадлежат молекулам воды, остальные – карбоксильным группам лигандов, из которых три проявляют мостиковую функцию. В кристалле димеры образуют координационный полимер. Таким образом, несмотря на потенциально хелатирующую природу, лиганд выполняет бидентатную функцию без образования хелатных циклов, как в случае комплекса никеля(II).

Библиографический список

1. Пестов А. В. Хелатные комплексы меди и никеля с полидентатными N,O-лигандами: строение и магнитные свойства многоядерных комплексов / П. А. Слепухин, В. Н. Чарушин // Успехи химии. – 2015. – № 3. – С. 310–333.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ № 19-33-90155.

PR-65

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И НАТРОВЫХ СОЛЕЙ 2-АРИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛОВ

Н. Е. Сафронов^а, Т. О. Фомин^а, В. А. Красильников^а, А. А. Боталов^а, Н. П. Бельская^а

^аУральский федеральный университет, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: safronov2401@yandex.ru

Синтетические и природные гетероциклические производные карбоновых кислот являются привилегированным классом соединений, особенно азолы и азины, которые имеют многочисленные применения в медицинских исследованиях и фармакологии. Среди этих гетероциклов N(2)-замещенные 1,2,3-триазолы стали привлекательными объектами для органического синтеза в последнее десятилетие. Это связано с их повсеместным использованием в двух важных практических направлениях: в качестве биологически активных соединений и в химии материалов [1].

В продолжение наших исследований были синтезированы и изучены новые 5-амино-2-арил-1,2,3-триазол-4-карбоновые кислоты, а также их водорастворимые соли [2] (схема 1).

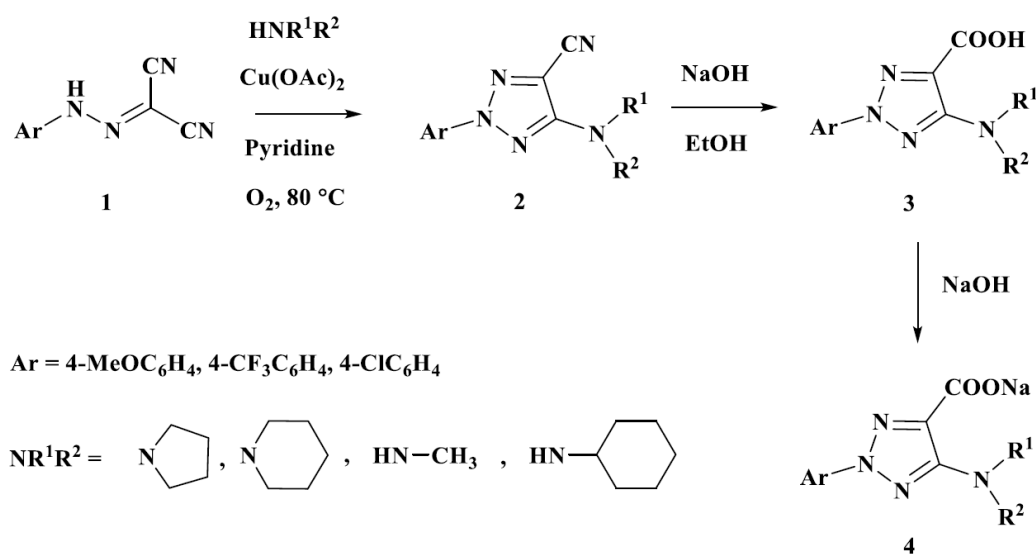


Схема 1 – Синтез натровых солей 5-амино-2-арил-1,2,3-триазол карбоновых кислот

Для полученных 1,2,3-триазолов **4** определены фотофизические характеристики, установлена связь между структурой и оптическими свойствами.

Библиографический список

1. Schultz B, Schubert US. Beyond click chemistry – supramolecular interactions of 1,2,3-triazoles. Chem Soc Revы 2014. Vol. 43:2522–71.
2. Safronov N.E., Fomin T. O., Minin A. S., et. al. 5-Amino-2-aryl-1,2,3-triazol-4-carboxylic acids: Synthesis, photophysical properties, and application prospects. Dyes and Pig. 2020. Vol. 178:108343.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 19-03-00720 А

PR-66

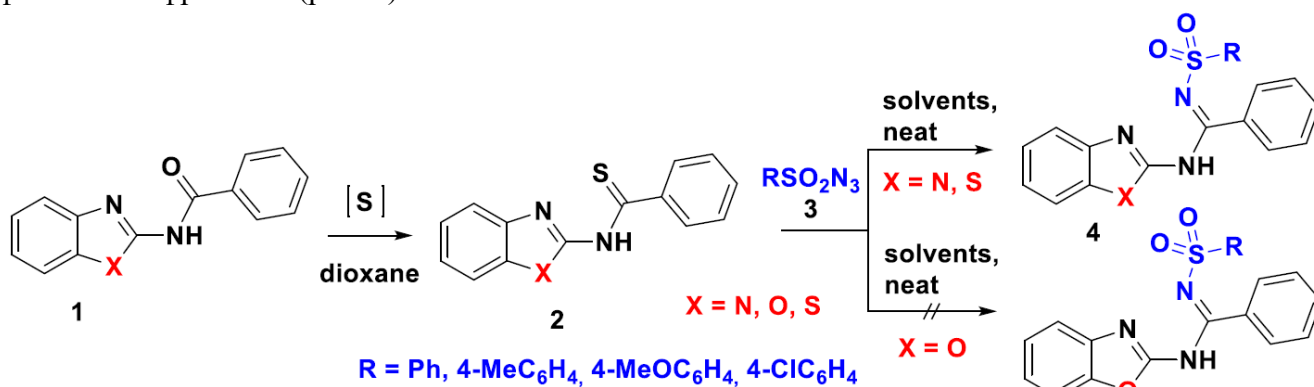
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ БЕНЗО[*d*]ИМИДА-, ОКСА-, ТИАЗОЛОВ,
СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФОНИЛАМИДИНОВЫЙ ФРАГМЕНТД. А. Савельев, Н. А. Галиева, М. Д. Безгина, Т. В. Березкина, В. А. Бакулев

Уральский федеральный университет, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

E-mail: dimaamid1418@gmail.com

Сульфоиламидиновый фрагмент, часто в составе гетероцикла, входит в структуру многих известных биологически активных соединений. Такие препараты обладают противораковой активностью, являются фунгицидами, а также противомикробными средствами. Особенный интерес вызывают *N*-сульфоиламидины бензо[*d*]имида-, окса-, тиазольного ряда вследствие высокой потенциальной активности данных веществ как анти-ВИЧ агентов.

Ранее [1] нами был описан метод синтеза *N*-сульфоиламидинов из 2-амино-1*H*-бензо[*d*]имидазолов. На основе этих данных нами была предпринята попытка разработать метод синтеза *N*-сульфоиламидинов **4** из 1*H*-бензо[*d*]имидазолов, оксазолов и тиазолов **1**, содержащих фенильный фрагмент (рис. 1).

Рисунок 1 – Схема получения *N*-сульфоиламидинов

Исходные соединения **1** были получены реакцией ацилирования соответствующих аминов ангидридом бензойной кислоты. Амиды **1** тионировали реактивом Лоусонна. Тиоамиды бензоксазольного ряда **2**, вопреки ожиданиям, не вступают в реакцию с сульфоилазидами **3** в традиционных растворителях (спирты, ДМФА, диоксан) и при сплавлении. Целевые *N*-сульфоиламидины **4** удалось получить из тиоамидов бензо[*d*]имида(тиа)зольного рядов. *N*-сульфоиламидины бензо[*d*]имидазольного ряда получены при использовании воды в качестве растворителя, а *N*-сульфоиламидины бензо[*d*]тиазольного ряда – при сплавлении. Было установлено, что тиоамиды бензо[*d*]тиазолов охотнее вступают в реакцию с азидами, и амидины **4** получают с большим выходом.

Строение всех соединений надежно подтверждено спектральными данными.

Библиографический список

1. Rupakova N. A., Bakulev V. A., Knippschild U., et al. Design and synthesis of *N*-benzimidazol-2-yl-*N'*-sulfonyl acetamidines// Arkivoc part iii. – 2017, – pp. 225–240.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №18-03-00715) и РНФ (№18-13-00161).

PR-67

ТРАНСДИСЦИПЛИНАРНАЯ МОДЕЛЬ ОРГАНИЗАЦИИ ПРАКТИКО-ОРИЕНТИРОВАННОГО ОБУЧЕНИЯ В ТЕХНИЧЕСКОМ ВУЗЕ

А. А. Баранова, И. С. Селезнева, Д. А. Журавлева, М. В. Вараксин, Т. Л. Ловцевич

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.*

E-mail: a.a.baranova@urfu.ru

Современные технические вузы и технические направления многопрофильных учебных заведений постоянно сталкиваются с необходимостью синтезировать инновационные образовательные приемы и подходы, обусловленные изменяющимися пожеланиями работодателей, а также с потребностью искать новые формы, способы и средства психолого-педагогического воздействия на обучающихся¹. Опираясь на мнение российских и зарубежных авторов, стоит придерживаться точки зрения, что объединение студенческой самореализованности и практико-ориентированности в процессе педагогического образования реализуется идеологией трансдисциплинарности. Это дает основание говорить о данном подходе, как о трансформаторе научного мировоззрения и помощнике в развитии целостного представления о будущей карьере.

Трансдисциплинарная модель универсальна и может быть применима в любом образовательном контексте, это узловые точки, через которые объединяются естественно-научные, социальные и гуманитарные дисциплины, феноменологические, описательные подходы и подходы объяснительные, базирующиеся на открытии законов реальности, фундаментальные и прикладные, инженерные исследования, в том числе при проектном обучении. Преподаватели должны моделировать ключевые навыки, взаимодействуя со студентами, высокомотивированными на получение новых знаний и компетенций, а учебный план, созданный с учетом реально существующих мировых проблем, должен обеспечивать высочайший уровень возможностей для успешного и плодотворного взаимодействия студентов в научной группе².

В Уральском федеральном университете им. Б. Н. Ельцина (УрФУ) весьма успешное развитие получило направление междисциплинарной научной деятельности, выполняемое при подготовке направлений 12.04.04. – Биотехнические системы и технологии Физико-технологического института (ФТИ) и 19.04.01 – Биотехнология Химико-технологического института (ХТИ). Так, например, совместная трансдисциплинарная научная работа «Исследование возможности использования ионизирующего излучения в производстве йогурта» позволила получить студентам опыт командной работы как в научных группах своей предметной области, так и с привлечением и развитием отношений с профессионалами из других областей с упором на долгосрочное сотрудничество.

Таким образом, реализация разработанной модели трансдисциплинарного практико-ориентированного обучения в высшем техническом образовании, направленная на объединение усилий всех заинтересованных сторон, приводит к разносторонней подготовке квалифицированных кадров для современных высокотехнологических производств в разных отраслях экономики. Кроме того, благодаря данному подходу в сфере образования обеспечивается перманентное обновление содержания образовательных программ и развитие материально-технической базы университетов.

Библиографический список

1. Арцимович И. В. Современное поколение: вызовы обществу или времени / И. В. Арцимович // Интерактивная наука. – 2017. – № 12. – С. 119–121.
2. Smyth T. S. Transdisciplinary pedagogy: a competency based approach for teachers and students to promote global sustainability / T. S. Smyth // Journal of Interdisciplinary Studies in Education. – 2017. – Vol. 5. – № 2.

PR-68

ПЕРЕГРУППИРОВКА ГЕМ-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВ НА ОСНОВЕ 4H-ХРОМЕНОВ В 4H-ХРОМЕН-3-КАРБАЛЬДЕГИДЫ

И. А. Семенова, Д. В. Осипов, В. А. Осянин, Ю. Н. Климочкин

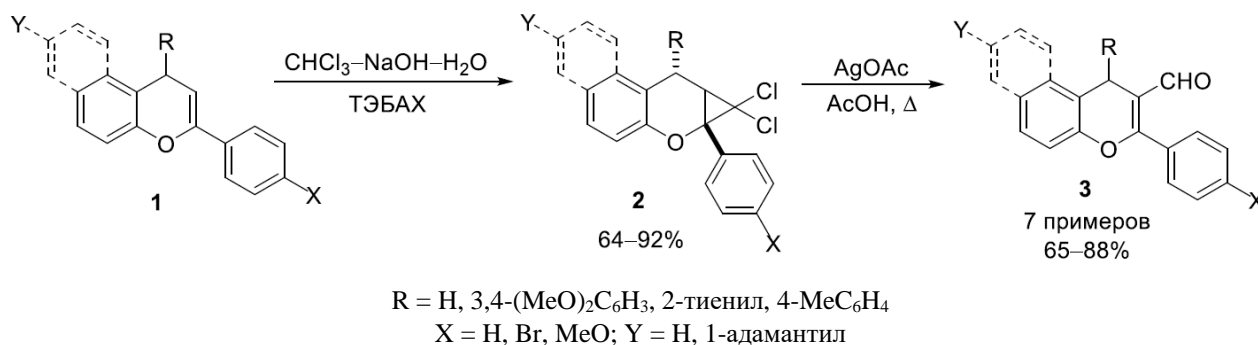
Самарский государственный технический университет
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: iri.semenova94@gmail.com

Геминальные дигалогенциклопропаны, аннелированные с дигидро- или тетрагидропирановым фрагментом, являются ценными интермедиатами в органическом синтезе благодаря возможности замещения атомов галогенов на различные функциональные группы и легкому раскрытию напряженного трехчленного цикла. При этом дальнейшие превращения могут сопровождаться как расширением шестичленного гетероцикла, так и его сужением или сохранением. Ранее уже была описана трансформация гем-дихлорциклопропанового фрагмента в составе 2-оксабицикло[4.1.0]гептанов под действием солей Ag(I) с образованием производных оксепина.

Дихлорциклопропанирование 3-моно- и 1,3-дизамещенных 1H-бензо[f]хроменов, а также 4H-хроменов **1** было осуществлено в двухфазной системе CHCl_3 – 50%-ный водный раствор NaOH в присутствии ТЭБАХ в качестве катализатора межфазного переноса. Соответствующие тетрагидроциклопропа[b]хромены **2** выделены с выходами 64–92% в виде индивидуальных диастереомеров.

Далее была осуществлена перегруппировка полученных конденсированных хроменов **2** в 1H-бензо[f]хромен-2- и 4H-хромен-3-карбальдегиды **3** кипячением в уксусной кислоте в присутствии 2 экв. ацетата серебра. При использовании 1 экв. AgOAc также были выделены продукты **3**, но с более низкими выходами, при этом время реакции увеличивается с 3 до 6 часов. Интересно отметить, что проведение перегруппировки под действием эквимольной смеси NaOAc и AgOAc также приводит к образованию 1H-хроменкарбальдегидов **3** со сравнимыми выходами. При этом замечено, что использование AgNO_3 вместо AgOAc не дает желаемого результата, в реакционной массе обнаруживаются лишь исходные тетрагидроциклопропа[b]хромены **2**.

Разработанный метод позволяет получать с хорошими выходами хроменкарбальдегиды, содержащие арильные заместители одновременно в 1-м и 3-м положениях.



Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-13-00421).

PR-69

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПРОВОДЯЩИХ СЛОЕВ SnO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СПРЕЙ-ПИРОЛИЗА

Н. С. Шалагин, В. И. Рогозин, В. Ф. Марков, Е. Н. Максимова, Л. Н. Маскаева

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: nikita.shalagin@urfu.me

Спрей-пиролиза является одним из эффективных методов нанесения пленок, в том числе для создания фотопреобразователей и химических сенсоров. Одним из факторов этого процесса, влияющего на морфологию пленок SnO_2 , является природа и состав растворителя¹. В таблице приведены значения кинетической вязкости, плотности, поверхностного натяжения, а также рассчитанных² размеров капель аэрозоля для использованных в процессе синтеза пленок SnO_2 растворов, содержащих в качестве растворителя смесь воды с изопропиловым спиртом (ИПС) и ацетоном. Температура подложки из стекла изменялась при этом от 320–370 °С. Из приведенных на рисунке электронно-микроскопических изображений пленок видно, что состав растворителя достаточно сложным образом влияет на морфологию получаемых слоев SnO_2 .

Таблица 1 – Характеристические данные растворов на основе $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и NH_4F с использованием в качестве растворителя смеси воды и органических растворителей в соотношении 8:2, а также средние размеры кристаллитов и значения удельной площади поверхности пленок SnO_2 , полученных при различных температурах подложки.

| Характеристические данные растворов при 25°C | Кинетическая вязкость μ , мПа*с | Плотность ρ , кг/м ³ | Поверхностное натяжение σ * 10 ⁻³ , Н/м | Диаметр капли аэрозоля d * 10 ⁶ , м | Средний размер частиц, нм | | Удельная площадь поверхности, м ² /см ³ | |
|--|-------------------------------------|--------------------------------------|---|--|---------------------------|--------|---|--------|
| Растворитель | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | 6 | |
| | | | | | 320 °C | 370 °C | 320 °C | 370 °C |
| Вода-ИПС | 2,25 | 1026 | 18,12 | 2,69 | 14,88 | 20,97 | 403,3 | 286,08 |
| Вода-ацетон | 1,34 | 1024 | 20,09 | 2,79 | 24,93 | 18,23 | 240,7 | 329,15 |

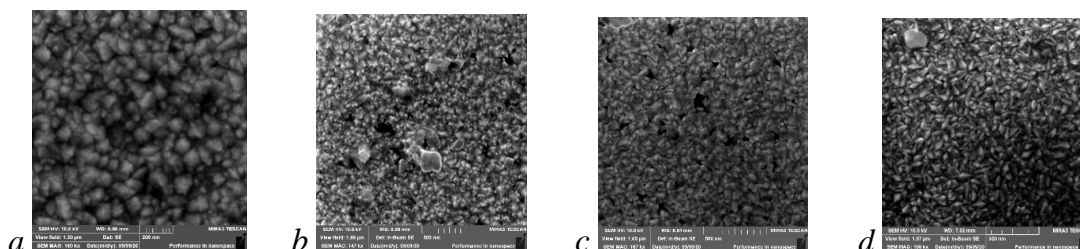


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические изображения пленок SnO_2 , полученных из растворов с использованием ацетона (а, с) и изопропанола (b, d) при рабочих температурах подложки, °C: 320 (а), 320 (b), 370 (с), 370 (d).

Использование ацетона, в отличие от изопропанола, позволяет снизить средние размеры кристаллитов пленок до 18,2 нм при рабочей температуре подложки 370 °C.

Библиографический список

- Дунюшкина Л. А. Введение в методы получения пленочных электролитов для твердооксидных топливных элементов: монография / Л. А. Дунюшкина // Екатеринбург: УРО РАН. – 2015. – С. 88.
- Dalmoro A. Analysis of Size Correlations for Microdroplets Produced by Ultrasonic Atomization / A. Dalmoro, A. A. Barba, M. d'Amore // The Scientific World Journal. – 2013. – Vol. 2013, Article ID. 482910. – P. 1–7.

PR-70

ПРЯМАЯ СН/СН-ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ 1,2,4-ТРИАЗИНОВ И ХИНАЗОЛИНА 1,3-ДИГИДРОКСИ-9Н-КСАНТОН-9-ОНОМ И 1,3-ДИМЕТОКСИ-9Н-КСАНТОН-9-ОНОМ

А. Д. Шарапов, Р. Ф. Фатыхов, И. А. Халымбаджа, О. Н. Чупахин

Уральский федеральный университет, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: sharapovaienur27@mail.ru

В настоящее время создание новых углерод-углеродных связей привлекает огромный интерес со стороны ученых-химиков. Наиболее актуальными направлениями в органическом синтезе являются реакции кросс-дегидрогенизационного сочетания и нуклеофильного замещения водорода. Данные направления позволяют отказаться от использования предфункционализированных реагентов и сократить количество побочных отходов¹ (рис. 1).

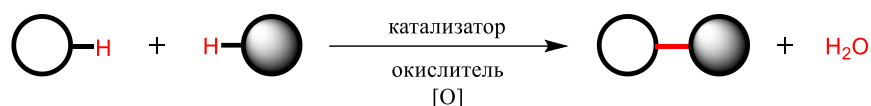


Рисунок 1 – Реакция кросс-дегидрогенизационного сочетания

Нами было обнаружено, что при взаимодействии 1,3-дигидроксиксанта **1** с хиназолином **с** и 1,2,4-триазином **а, б**, образуется смесь двух σ^H -аддуктов – продуктов нуклеофильной атаки по С4 и С2 положениям с соотношением 85:15 соответственно с общими выходами 67–72% (путь 1). В то время как взаимодействие 1,3-диметоксиксанта **2** с азинами **а, б** и хиназолином **с** в присутствии трифторуксусной кислоты при комнатной температуре протекает региоселективно с образованием σ^H -аддуктов, которые в последующем окисляются под действием DDQ до продуктов нуклеофильного замещения водорода с выходами 60–71% (путь 2), (схема 1).

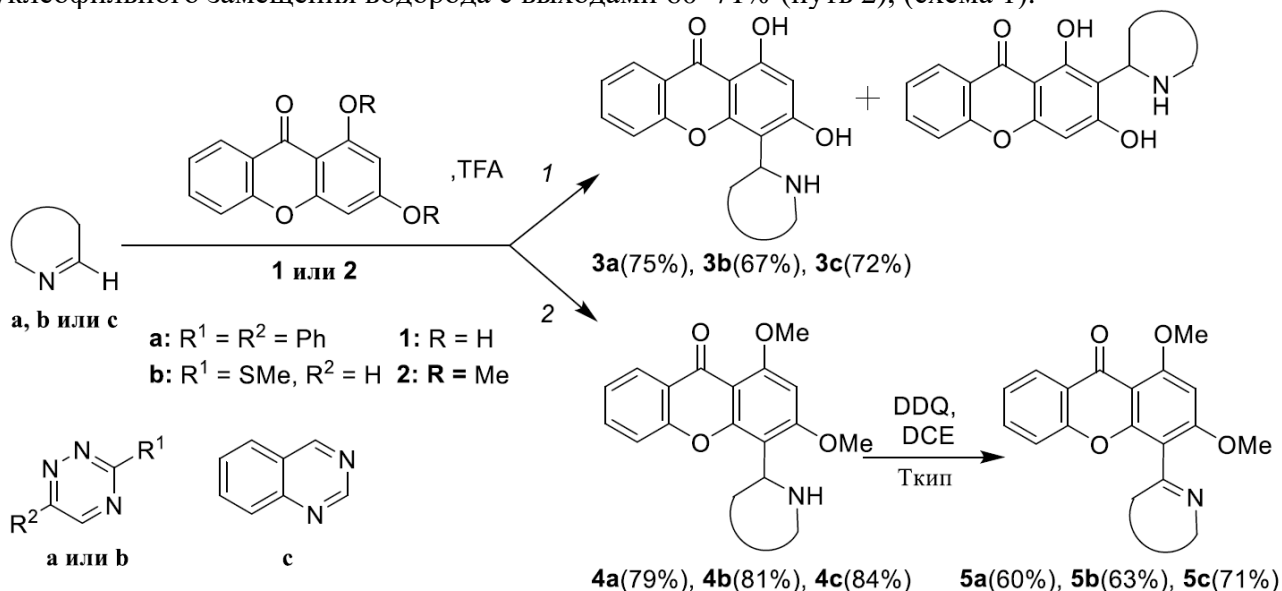


Схема 1 – Взаимодействие азинов с 1,3-дигидроксиксантоном и 1,3-диметоксиксантоном

Библиографический список

1. Functionalization of Aromatic N-Heterocycles via C(sp²)-H/C(sp²)-H CDC Reactions. In: Srivastava A., Jana C. (eds) Heterocycles via Cross Dehydrogenative Coupling / I. A. Khalymbadzha, R. F. Fatykhov, O. N. Chupakhin // Springer Nature Singapore Pte Ltd. – 2019.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18-33-00681) и госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (проект FEUZ-2020-0058).

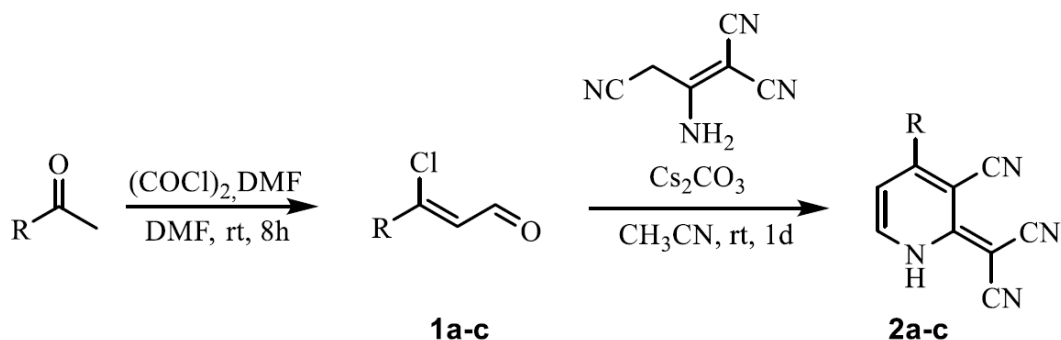
PR-71

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 4-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА, СОДЕРЖАЩИХ ТРИЦИАНОБУТАДИЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ**М. А. Шишликова, О. В. Ершов**

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова, 428000, Россия, г. Чебоксары, пр-т Московский, 15. E-mail: mashutka2801@yandex.ru

Изучение спектрально-люминесцентных свойств является важным направлением исследования соединений, обладающих хромофорными свойствами. Область применения донорно-акцепторных хромофоров, содержащих трицианобутадиеновый фрагмент, разнообразна. На основе таких соединений встречаются перспективные красители и люминофоры, флуоресцентные маркеры, а также фотосенсибилизаторы для электрохимических элементов.

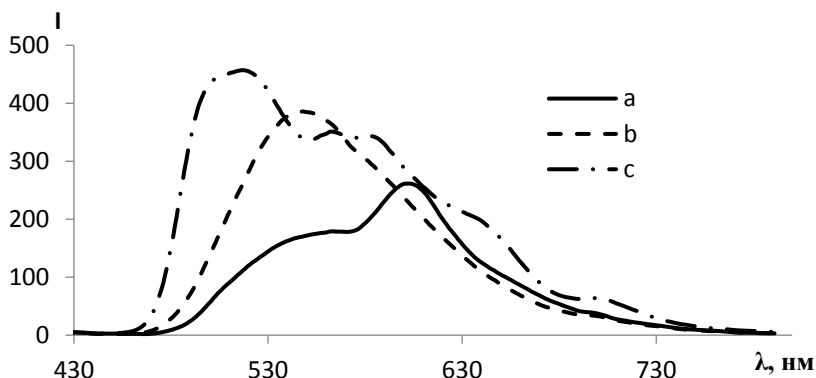
В качестве представителей новых хромофоров нами был синтезирован ряд производных пиридина, содержащих арильный заместитель в четвертом положении и трицианобутадиеновый фрагмент. Синтез пиридинов **2** представлен на схеме:



R = Ph(a); 4-MeOPh(b); 3,4-(MeO)₂Ph(c).

В основе синтеза пиридинов **2** лежит получение хлоральдегида **1** по реакции Вильсмайера, и его дальнейшая конденсация с димером малонитрила.

Были изучены оптические свойства пиридинов **2**. Из спектров флуоресценции видно, что при варьировании заместителя в четвертом положении интенсивность флуоресценции и максимум испускания закономерно изменяются. Так, в наиболее длинноволновой области лежат максимумы флуоресценции соединения с фенильным заместителем **2a**, оно же имеет наименьшую интенсивность испускания. В свою очередь спектр пиридина **2c**, содержащего диметоксифенильный фрагмент, смещается гипсохромно и обладает наибольшей интенсивностью. Полоса флуоресценции продукта с метоксифенильным заместителем **2b** занимает промежуточное положение. Полученные данные представлены на графике:



PR-72

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИДОВ 2,3-ДИГИДРО-5Н-ТИАЗОЛО[3,2-а]ПИРИДИНОВ

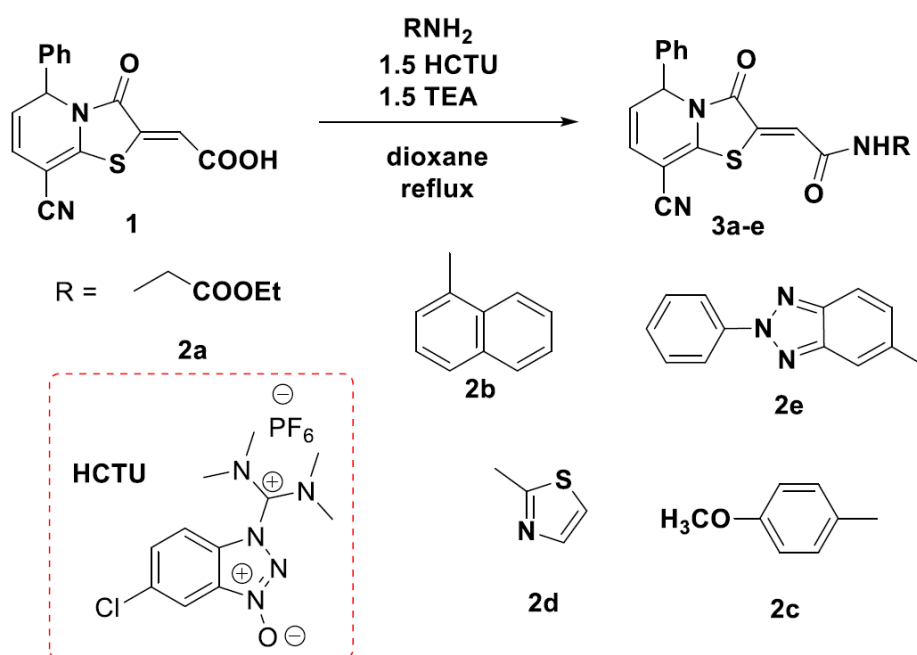
А. Л. Шляпников, А. А. Гагарин, Н. П. Бельская

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: shlyapnikoff2012@gmail.com

N-ацилирование является одним из наиболее распространенных превращений органических молекул, которое также имеет большое значение для получения природных веществ, фармацевтических препаратов и многих функциональных молекул [1]. Не менее важно, что они играют ключевую роль в химии защитных групп. Амидный фрагмент часто используется для создания различных биоконъюгатов с целью улучшения физико-химических, оптических и биологических свойств биомакромолекул [2].

Ранее нами были получены карбоновые кислоты 2,3-дигидро-5Н-тиазоло[3,2-а]пиридинов, растворы которых в органических растворителях обладают яркой желтой флуоресценцией. Для получения новых флуорофоров мы синтезировали серию алифатических, ароматических и гетероциклических амидов **3a-e** используя метод, основанный на активации карбоновых кислот ураниевыми солями 1-гидроксibenзотриазола. Строение полученных соединений **3a-e** было доказано с помощью спектральных методов.



Изучение спектров поглощения и эмиссии полученных амидов **3a-e** показало, что они обладают желтой и желто-оранжевой эмиссией в области 548–567 нм.

Библиографический список

1. Reusable Brønsted Acidic Ionic Liquid Efficiently Catalyzed N-Formylation and N-Acylation of Amines / C. Li, M. Wang, X. Lu [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – Vol. 8, Iss. 11. – P. 4353–4361.
2. Protein-polymer bioconjugates via a versatile oxygen tolerant photoinduced controlled radical polymerization approach / A. Theodorou, E. Liarou, D. M. Haddleton [et al.] // Nature communications. – 2020. – Vol. 11, Iss. 1. – P. 1–11.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 20-13-00089.

PR-73

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF THE INTERACTION PRODUCTS OF DIARYLMETHYLENE HYDRAZONES OF 5-*TERT*-BUTYL-2,3-DIHYDRO-2,3-FURANDIONES WITH HYDROXYBENZOIC ACIDS' HYDRAZIDES

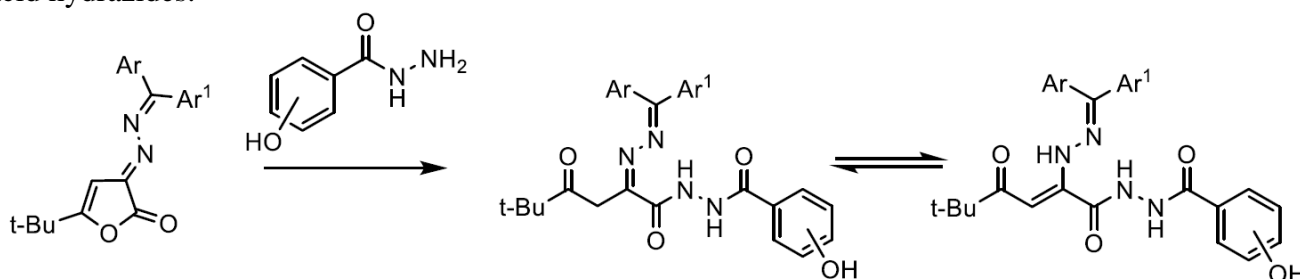
A. I. Siutkina,^{1,2} S. A. Shipilovskikh,^{1,2} N. M. Igidov¹

¹Perm State Pharmaceutical Academy, 2 Polevaya St, Perm, 614016, Russia;

²Perm State University, 15 Bukireva St, Perm, 614990, Russia.

E-mail: syutkina.alyna@yandex.ru

Abstract. New derivatives of pivaloylpyruvic acid were obtained by decyclization of diarylmethylene hydrazones of 5-*tert*-butyl-2,3-dihydro-2,3-furandiones by the action of hydroxybenzoic acid hydrazides.



However, recyclization with the formation of new heterocyclic structures, some of which showed pronounced anti-inflammatory, analgesic and antiviral activity, was previously described[—6]. Therefore, further study of this interaction is of interest.

References

1. Shipilovskikh S.A. Chemistry of iminofurans. Recyclization of ethyl 2-[2-oxo-5-phenylfuran-3(2H)-ylideneamino]-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzothiophene-3-carboxylate by the action of hydrazines / S.A. Shipilovskikh, A.E. Rubtsov // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2014. – № 12. – P. 1853–1855.
2. Conversion of some 2(3H)-furanones bearing a pyrazolyl group into other heterocyclic systems with a study of their antiviral activity / A.I. Hashem, A.S. Youssef, K.A. Kandeel [et al.] // Eur J Med Chem. – 2007. – № 7. – P. 934-9.
3. Rubtsov A.E. Synthesis and Antiinflammatory and Analgesic Activity of the Products of 3-Imino-(3H)-Furan-2-One Recyclization under the Action of Substituted Hydrazines / A.E. Rubtsov, N.V. Kovylyayeva, V.V. Zalesov // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2005. – № 1. – P. 11–14.
4. Nekrasov D.D. Interaction of 5-Aryl-2,3-dihydrofuran-2,3-diones with Functionally Substituted Hydrazides and Diaminoglyoxal Diphenylhydrazone / D.D. Nekrasov, S.V. Kol'tsova, M.A. Radishevskaya // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2004. – № 3. – P. 301–307.
5. Rubtsov A.E. Synthesis of 4-(1,5-Dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-ylimino)-6-phenyl-1,4-dihydro-2H-pyridazin-3-ones / A.E. Rubtsov, V.V. Zalesov // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 2003. – № 4. – P. 541–542.
6. Studies on the reactions of cyclic oxalyl compounds with hydrazines or hydrazones: Synthesis and reactions of 4-benzoyl-1-(3-nitrophenyl)-5-phenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid / A. Şener, Şener M. Kasim, I. Bildmci [et al.] // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2002. – № 5. – P. 869–875.

The authors thank Russian Foundation for Basic Research, project # 19-43-590023.

C-H FUNCTIONALIZATION IN THE SYNTHESIS OF CARBORANE-BASED POLYAZAHETEROCYCLIC HYDROCARBONS

L. A. Smyshliaeva,^{1,2} E. I. Fomina,² M. V. Varaksin,^{1,2} D. Y. Pobedinskaya,³ O. P. Demidov,³ I. V. Borovlev,³ C. Mensch,⁴ P. Mampuyts,⁴ B.U.W. Maes,⁴ V. N. Charushin,^{1,2} O. N. Chupakhin^{1,2}

¹Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 22 S. Kovalevskaya St, 620990 Ekaterinburg, Russia.

²Ural Federal University, 19 Mira St, 620002 Ekaterinburg, Russia.

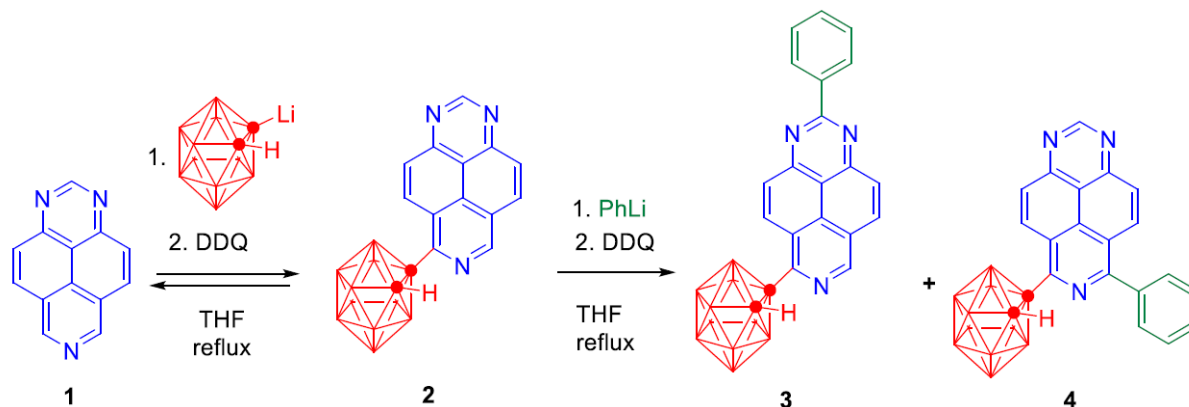
³North Caucasus Federal University, 355009, Stavropol, Russia

⁴University of Antwerp, Groenenborgerlaan 171, 2020 Antwerp, Belgium

E-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Among the versatile organic fluorophores, special attention is known to be paid to photoactive organoboron compounds, in particular heterocyclic derivatives of carborane. According to numerous studies, the *ortho*-carborane scaffold is considered to be an “element-block” for preparing solid state luminescent materials due to its excellent suppression of aggregation-caused quenching (ACQ). Carborane-based materials also currently find an application in catalysis, medicine, supramolecular chemistry and photovoltaics.

The methodology of direct C-H functionalization has been used as a basic synthetic tool in the design of new carborane-containing poly(hetero)cyclic hydrocarbons. Previously it has been shown that direct C-H functionalization of aromatic and non-aromatic N-oxides by carboranylithium leads to various azinylcarboranes, dihydrophtalazinylcarboranes and imidazolylcarboranes.^{1,2}



Scheme 1. Synthesis of carborane-containing derivatives of 1,3,7-triazapyrene

In this research it has been found that mono- and sequential double- C-H functionalization of 1,3,7-triazapyrene by carboranyl and phenyl moieties respectively provide novel both mono- and disubstituted boron-enriched polyazaheterocyclic hydrocarbons, which are of interest as promising functional elements in the design of advanced organic luminescence materials (scheme 1).

References

1. Heterocyclic and Open-Chain Carboranes via Transition-Metal-Free C–H Functionalization of Mono- and Diazine-N-oxides / L. Galliamova, M. Varaksin, O. Chupakhin [et al.] // *Organometallics*. – 2015. – Vol. 34, Is. 21. – P. 5285–5290.
2. Azaheterocyclic Derivatives of *ortho*-Carborane: Synthetic Strategies and Application Opportunities / L. A. Smyshliaeva, M. V. Varaksin, V. N. Charushin [et al.] // *Synthesis*. – 2020. – Vol. 52. – P. 337–352.

The research was financially supported by the Russian Science Foundation (Project no. 20-43-01004), a bilateral Russian Science Foundation (RSF) – Fund for Scientific Research Flanders (FWO) project, and the Francqui Foundation.

PR-75

РАЗРАБОТКА СУБЛИМАЦИОННО-ДЕСУБЛИМАЦИОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ТЕТРАФТОРИДА ЦИРКОНИЯ**В. Л. Софронов, А.С. Буйновский, П. Б. Молоков, А. В. Муслимова**

*Северский технологический институт –
филиал национального исследовательского ядерного университета МИФИ
Россия 636036, Томская обл., г. Северск, пр-т Коммунистический, 65
E-mail: VLSofronov@mephi.ru*

Перспективным способом очистки тетрафторида циркония от посторонних примесей, в том числе и от гафния, является сублимационно-десублимационный передел, который можно проводить как в вакууме, так и в среде инертного газа. Для исследований и проведения процессов очистки тетрафторида циркония с получением опытных и промышленных партий продукта нами разработаны конструкции сублиматоров от лабораторных до промышленных. Сублимацию в зависимости от условий проведения процесса можно условно классифицировать по схеме, показанной на рисунке 1.



Рисунок 1– Классификация способов сублимации

Возможностью сублимационного перехода при давлении, близком к атмосферному, обладают фториды редких элементов: циркония, гафния, урана, вольфрама, бора и др. Это свойство фторидов используют для выделения их из парогазовых смесей и очистки от примесей. Во время сублимации целевой продукт очищается от низколетучих примесей, а при десублимации – от высоколетучих примесей.

Каждая новая технологическая разработка требует проектирования нестандартизированного оборудования, имеющего свои специфические особенности. Это относится и к «сухой» фторидной технологии получения циркония, гафния, урана и ряда других металлов. Основными причинами такого положения являются тяжелые условия работы оборудования, обусловленные требуемыми параметрами процесса: высокая температура (более 1183 К), коррозионно-активная среда (фтор, фтороводород, фториды элементов) и другие.

Основные принципы, которых мы придерживались при разработке конструкции аппаратов, были следующие: корпус должен иметь простую форму, минимальное количество или полное исключение трущихся частей и узлов, подверженных нагреву, реакционные зоны (сублимации, разделения, десублимации) должны быть на минимальном расстоянии друг от друга, простота обслуживания установки.

В докладе будут представлены результаты исследований и разработок более 10 конструкций сублимационно-десублимационных аппаратов для очистки тетрафторидов циркония и гафния, прошедших испытания в лабораторных и опытно-промышленных условиях, часть которых внедрены в производство.

PR-76**ХИМИЧЕСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ: ЭВОЛЮЦИЯ СБОРНИКОВ ЗАДАЧ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ****Е. И. Степановских, Л. А. Брусницына, Т. А. Алексеева**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.
E-mail: estepa1@yandex.ru*

На кафедре физической и коллоидной химии УрФУ имени Б. Н. Ельцина постоянно проводится работа по совершенствованию задач, по выработке понятных студенту методик решения.

Составители задач по физической химии всегда старались основываться на реальных исследованиях. Эволюция развития подходов к составлению и объяснению решения задач по физической химии идет от бригадного метода решения задач в 20-е годы с единой общей всей бригаде оценки к современным задачам по физической химии.

Содержание задач по физической химии всегда соответствует рабочим программам курса. Начало методической работы по разработке сборников задач по физической химии было положено в 50-х годах прошлого века работами Н. В. Сапожниковой и С. Г. Мокрушина. В 90-е годы на кафедре была проведена огромная работа по увеличению числа задач по физической и коллоидной химии с целью улучшения качества образования и побуждения каждого студента решать индивидуальные задачи.

В связи с увеличением объема самостоятельной работы студентов возросла роль современных учебно-методических пособий по решению задач.

При создании электронных курсов по физической химии наблюдается перенос работы по решению задач в электронную среду. Это характеризует новый этап в развитии методических подходов к созданию сборников задач по физической химии.

В настоящее время разработаны новые типы задач по физической химии:

- задачи по ферментативному катализу с вариантами заданий разной степени сложности;
- задачи по определению параметров кинетического уравнения для группового решения с определением роли каждого в такой бригадной работе. По традициям, заложенным еще основателями кафедры, задачи основаны на реальном экспериментальном материале. Так, в этом варианте используются результаты кинетического эксперимента в трилонатных растворах химического меднения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-48-660041p_a

PR-77

**ПОЛИОЛАТЫ КРЕМНИЯ И ТИТАНА –
НОВЫЕ БИОСОВМЕСТИМЫЕ ПРЕКУРСОРЫ В БИОМИМЕТИЧЕСКОЙ
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПОЛИСАХАРИДОВ**

Д. С. Тишин^{1,2}, Е. В. Шадрина¹, Т. Г. Хонина¹, С. Н. Саблина³, С. С. Григорьев³

¹*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН,
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22;*

²*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;*

³*Уральский государственный медицинский университет,
620014, Россия, г. Екатеринбург, ул. Репина, 3.
E-mail: den.tishin@inbox.ru*

Биомиметическая золь-гель минерализация – процесс, при помощи которого могут быть получены новые гибридные материалы с уникальными структурой и свойствами. При этом полисахариды часто используются в качестве структурообразующих агентов – темплатов; прекурсорами, как правило, являются алкоксиды кремния $\text{Si}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$).

Ранее нами впервые для получения биоактивного кремнийхитозансодержащего глицерогидрогеля^{1,2} в качестве биосовместимого водорастворимого прекурсора был использован тетраглицеролат кремния $\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}]_4$ (I) в виде раствора в глицерине. Было установлено, что хитозан существенно ускоряет гелеобразование и принимает активное участие в формировании полимерного каркаса образующегося геля.

В настоящей работе показано, что для биомиметической минерализации полисахаридов может быть использован ряд других полиолатов кремния и титана: тетраполиэтиленгликоляты кремния и титана – $\text{Si}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_4$ ^{3,4} (II) и $\text{Ti}[\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_4$ ³ (III), а также тетрапропиленгликолят кремния $\text{Si}[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]_4$ (IV). Установлен ряд активности прекурсоров в золь-гель процессе: $\text{III} > \text{I} > \text{IV} > \text{II}$. На примере полисахаридов различной природы (хитозан, ксантан, гидроксипропилцеллюлоза) установлено их ускоряющее действие на гелеобразование, а также упорядочивающее и стабилизирующее – на структуру гидрогелей; выявлен ряд особенностей процесса.

С использованием прекурсора I были разработаны гелевые кремнийхитозансодержащие стоматологические пленки, предназначенные для лечения воспалительных заболеваний полости рта. Прекурсор III может быть использован для получения TiO_2 с регулируемой морфологией.

Библиографический список

1. New hybrid chitosan–silicone-containing glycerohydrogels / E. Yu. Larchenko, E. V., Shadrina, T. G. Khonina [et al.] // *Mendelev Communications*. – 2014. – Vol. 24. – P. 201–202.
2. Исследование процесса образования и фармакологической активности кремнийхитозан-содержащих глицерогидрогелей, полученных методом биомиметической минерализации / Е. В. Шадрина, О. Н. Малинкина, Т. Г. Хонина и др. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2015. – № 7. – С. 1633–1639.
3. Features of silicon– and titanium–polyethylene glycol precursors in sol–gel synthesis of new hydrogels / T. G. Khonina, A. P. Safronov, M. V. Ivanenko [et al.] // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2015. – Vol. 3. – P. 5490–5500.
4. Features of formation and structure of silicon–polysaccharide-containing polyolate hydrogels obtained by the method of biomimetic mineralization / M. V. Ivanenko, E. Yu. Nikitina, T. G. Khonina [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. – 2019. – Vol. 92. – P. 376–385.

Работа выполнена в соответствии с темой Государственного задания, проект № АААА-А19-119011790134-1.

PR-78

ТВЕРДОФАЗНАЯ ФОТОДИМЕРИЗАЦИЯ 4-ВИНИЛ-1,2,3-ТИАДИАЗОЛОВ

М. А. Токарева¹, Т. В. Глухарева^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22.

E-mail: marina.tokareva@urfu.ru

В ряду 4-винил-1,2,3-тиадиазолов впервые была продемонстрирована возможность образования замещенных циклобутанов в результате твердофазной фотодимеризации на примере этилового эфира 2-циано-3-(5-пирролидин-4-ил-[1,2,3]тиадиазол-4-ил)карбоновой кислоты **1**. Строение полученного димера **2** было подтверждено с помощью данных спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, масс-спектрометрии и рентгеноструктурного анализа. Исследование других 4-винил-1,2,3-тиадиазолов в данной реакции продолжается.

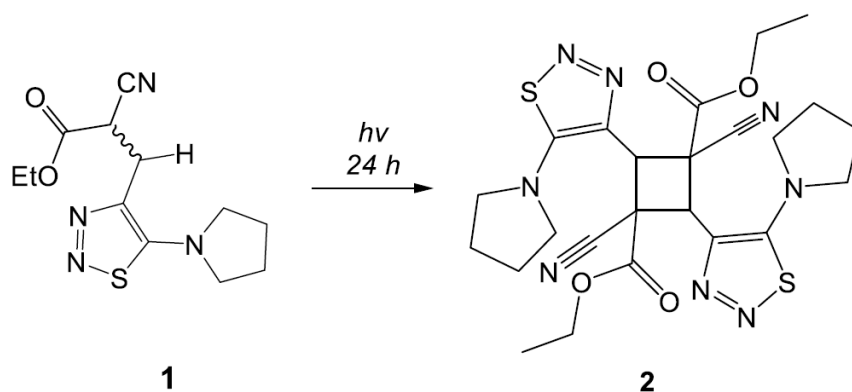


Схема 1

Библиографический список

1. Schmidt G. M. J. Photodimerization in the solid state / G. M. J. Schmidt // Pure and Applied Chemistry. – 1971. – Vol. 27, Iss. 4. – P. 647–678.
2. Cohen M. D. The photochemistry of organic solids / M. D. Cohen // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1975. – Vol. 14, Iss. 6. – P. 386–393.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-316-20018.

PR-79

ХИМИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ГЛИЦЕРОЛАТА ЖЕЛЕЗА

**В. Л. Томилов^{1,2}, Е. Ю. Никитина², А. Ю. Гермов³,
Б. Ю. Голобородский³, К. Н. Михалев³, Т. Г. Хонина²**

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;

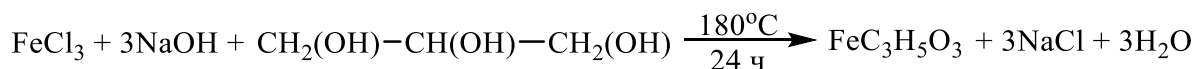
²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН,
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 20/22;

³Институт физики металлов имени М.Н. Михеева, УрО РАН,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской 18.

E-mail: vovekus@mail.ru

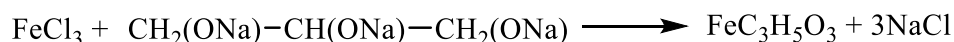
Известно, что глицеролат железа получают взаимодействием оксидов, гидроксидов или солей двух- или трёхвалентного железа с глицерином¹⁻². При этом независимо от того, в каком валентном состоянии находится железо в исходном соединении, в образующемся глицеролате присутствует Fe (II) и Fe (III). Попытки синтеза глицеролата железа из хлоридов и сульфатов были безуспешными. Химизм окислительно-восстановительного процесса получения глицеролата железа (II, III) в литературе не рассматривается.

Нами было установлено, что реакция получения глицеролата железа из хлоридов и сульфатов железа (II, III) с глицерином имеет место только в присутствии щелочи. На примере хлорида железа (III) в присутствии эквивалентного количества щелочи с выходом ~90% был получен индивидуальный глицеролат железа (III):

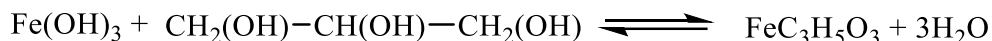


Продукт охарактеризован методами элементного анализа, РФА, мессбауэровской и ИК-спектроскопии.

Предложен химизм процесса, включающий стадию образования тринатрийглицеролата (из глицерина и NaOH) с его последующим взаимодействием с хлоридом железа:



Кроме того, возможна реакция ионного обмена FeCl_3 со щелочью с образованием активного аморфного гидроксида железа (III), который далее реагирует с глицерином с образованием глицеролата железа (III):



При проведении реакции с FeSO_4 в тех же условиях получен смешанный глицеролат железа (II, III) с содержанием железа (II) 38% и железа (III) – 62% (по данным мессбауэровской спектроскопии). Химизм процесса также включает реакцию ионного обмена FeSO_4 с NaOH с образованием гидроксида железа (II), который на воздухе дополнительно окисляется кислородом до гидроксида железа (III):



Далее гидроксид железа (II) и (III) при взаимодействии с глицерином образуют смешанный глицеролат Fe (II, III).

Библиографический список

1. Fripiat J.J. Iron alkoxide obtained by reacting iron oxides with glycerol / J.J. Fripiat, P.F. Fuls, L. Rodrique // Clays Clay Miner. – 1970. – Vol. 18. – P. 53–62.
2. IR and Mössbauer study of iron glycerolates / P. Bruylants, A. Munaut, G. Poncelet [et al.] // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1980. – Vol. 42. – P. 1603–1611.

PR-80

АТОМНО-СИЛОВАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК CdPbS**И. В. Ваганова^{1,2}, Л. Н. Маскаева^{1,2}, В. И. Воронин³, Б. Н. Мирошников⁴**¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19²Уральский институт ГПС МЧС России. 620022, Екатеринбург, ул. Мира, 22³Институт физики металлов УрО РАН имени М. Н. Михеева
620137, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18⁴Национальный исследовательский университет МЭИ,
111250, Россия, г. Москва, Красноказарменная ул., 14E-mail: irina_vaganova@inbox.ru

Настоящая работа посвящена изучению морфологии поверхности пленок твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, полученных химическим осаждением тиомочевинной из цитратно-аммиачной смеси при содержании 0,01 и 0,10 моль/л нитрата кадмия $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. Осаждение проводили при температуре 353 К в течение 120 минут. Согласно результатам рентгеновских исследований обсуждаемые пленки соответствуют кубической структуре $B1$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Минимальное содержание соли кадмия обеспечивает формирование однородной пленки состава $\text{Cd}_{0.046}\text{Pb}_{0.954}\text{S}$, а десятикратное увеличение концентрации соли кадмия в реакторе приводит к образованию двухфазной пленки, содержащей помимо твердого раствора $\text{Cd}_{0.085}\text{Pb}_{0.915}$ дополнительно гексагональный CdS . О различии морфологии синтезированных пленок свидетельствуют АСМ-изображения и микроизображения, полученные растровой электронной микроскопией (рис.1). На поверхности двухфазной пленки отчетливо видны кубические кристаллиты, вершины которых направлены перпендикулярно подложке, глобульные образования, состоящие из более мелких сферических частиц и межкристаллитное пространство, представляющее собой либо мелкокристаллическую, либо аморфную фазу.

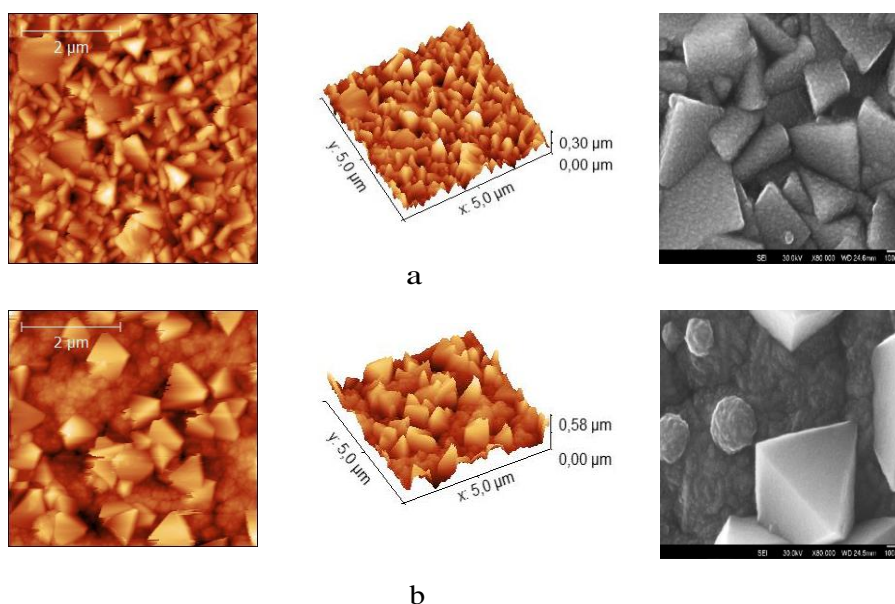


Рисунок 1 – Изображения поверхности пленок $\text{Cd}_{0.046}\text{Pb}_{0.954}\text{S}$ (a) и $\text{Cd}_{0.085}\text{Pb}_{0.915} + \text{CdS}$ (b), полученные в режиме атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии.

PR-81

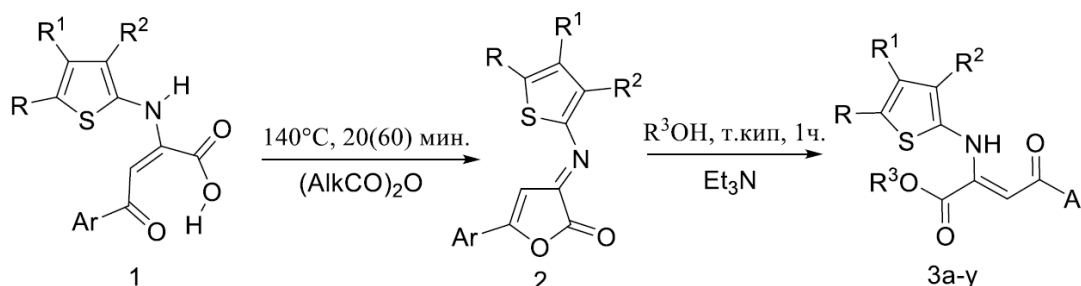
ЗАВИСИМОСТЬ АНАЛЬГЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ АЛКИЛОВЫХ ЭФИРОВ 4-АРИЛ-4-ОКСО-2-ТИЕНИЛАМИНОБУТ-2-ЕНОВЫХ КИСЛОТ ОТ ИХ СТРУКТУРЫ

А. Ю. Васильева, С. А. Шипиловских, Р. Р. Махмудов, Е. В. Бабушкина, А. Е. Рубцов

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,
614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15,
E-mail: vasilovaay@psu.ru

Группой коллег ранее было обнаружено, что 4-арил-4-оксо-2-тиениламинобут-2-еновые кислоты обладают анальгетической активностью на уровне или выше референтных соединений¹. С целью поиска соединений, обладающих биологической активностью, превышающей уже известные 2-тиениламинобут-2-еновые кислоты 1, нами были получены алкиловые эфиры 4-арил-4-оксо-2-тиениламинобут-2-еновых кислот 3, также показывающие высокую анальгетическую активность².

Расширение ряда эфиров тиениламинобутеновых кислот и изучение их активности позволило вывести математическую зависимость «структура-активность» для ряда синтезированных веществ.



3: R₂=COOEt, R+R₁=(CH₂)₄, Ar=Ph, R₃=Et(a); Ar=4-MeC₆H₄, R₃=Me(б), Et(в), Pr(г), i-Pr(д); Ar=4-MeOC₆H₄, R₃=Me(е), Et(ж), Pr(з); Ar=4-ClC₆H₄, R₃=Me(и), Et(к); R₂=CONH₂, R+R₁=(CH₂)₄, Ar=4-MeC₆H₄, R₃=Me(л), Et(м), Pr(н), C₆H₁₁(о); Ar=4-MeOC₆H₄, R₃=Me(п), Et(р), Pr(с), i-Pr(т); Ar=4-ClC₆H₄, R₃=i-Pr(у).

Полученная зависимость дает возможность синтезировать в дальнейшем среди соединений этого ряда высоко биологически активное соединение-лидер.

Библиографический список

1. Synthesis and Analgesic Activity of Substituted 4-(Het)aryl-4-oxo-2-thienylaminobut-2-enoic Acids/ S. A. Shipilovskikh, R. R. Makhmudov, D. Y. Lupach [et al.]// Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2013. – Vol. 47(7). – P. 366–370.
2. Поиск анальгетической активности среди продуктов взаимодействия амидов и этиловых эфиров 2-[5-Het(Ar)-2-оксофуран-3(2H)-илиденамино]-4,5,6,7-тетрагидробензо[β]тиофен-3-карбоновой кислоты с алифатическими спиртами / А. Ю. Васильева, С. А. Шипиловских, Р. Р. Махмудов и др.// Вестник Пермской государственной фармацевтической академии. – 2015. – Вып. 16. – С. 27–29

PR-82

СИНТЕЗ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-АМИНОПИРОГЛУТАМИНОВЫХ КИСЛОТ С АНТИАГРЕГАНТНОЙ И АНТИТРОМБОТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ

А. Ю. Вигоров¹, И. А. Низова¹, Г. Л. Левит¹, Т. В. Матвеева¹, Л. Ш. Садретдинова¹, Д. А. Бакулин², Н. С. Ковалев², И. Н. Тюренков², В. П. Краснов^{1,3}

¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22;

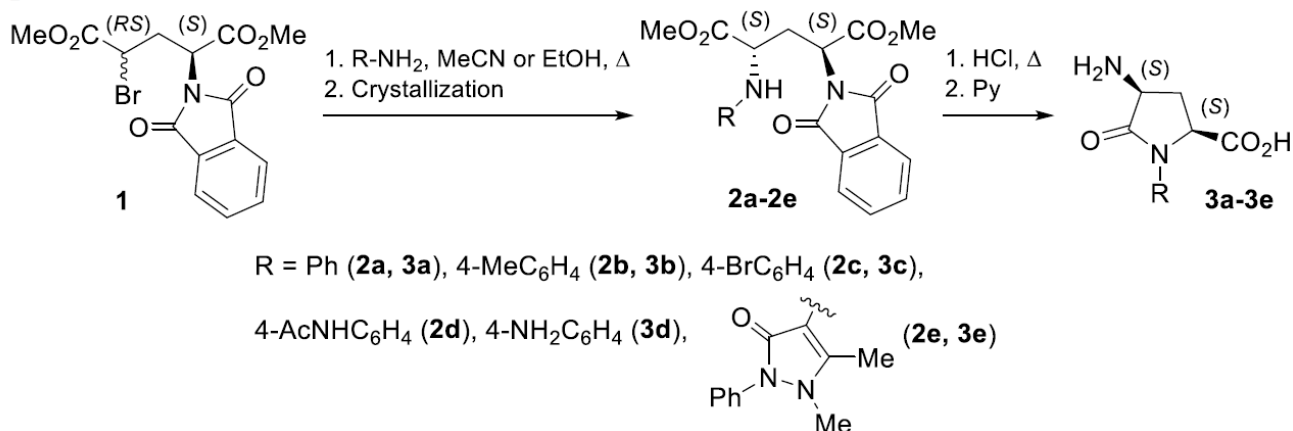
²Кафедра фармакологии и фармации Института НМФО Волгоградского государственного
медицинского университета Министерства здравоохранения Российской Федерации,
400087, Россия, г. Волгоград, ул. Новороссийская, 39;

³Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: ca@ios.uran.ru

Сердечно-сосудистые заболевания занимают лидирующие позиции в общей статистике смертности населения, и ключевым фактором, определяющим их исход, является проблема тромбозов, поэтому задача поиска новых классов соединений, обладающих антиагрегантной и антитромботической активностью, является актуальной.

Целью данной работы были разработка метода стереонаправленного синтеза (2*S*,4*S*)-1-замещенных 4-аминопироглутаминовых кислот и исследование их антиагрегантной и антитромботической активности.



Для синтеза стереоизомеров 1-замещенных 4-аминопироглутаминовых кислот использован метод стереонаправленного нуклеофильного замещения брома в диметилевого эфира (2*S*,4*RS*)-4-бром-*N*-фталойлглутаминовой кислоты (**1**) с последующим выделением преобладающих (2*S*,4*S*)-диастереомеров соединений **2a-2e** и удалением защитных групп, которое сопровождается замыканием лактамного цикла с образованием аминокислот **3a-3e**. Строение соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР ¹H, ¹³C, элементного анализа, масс-спектрометрии высокого разрешения и РСА.

Исследование антиагрегантной и антитромботической активности полученных соединений позволило выявить производные, влияющие на функцию тромбоцитов *in vitro* (богатая тромбоцитами плазма крыс) и *in vivo* (крысы). Соединения **3c**, **3d** и **3e** замедляют процесс тромбообразования на модели артериального и венозного тромбоза (на уровне препарата сравнения – ацетилсалициловой кислоты), не оказывая влияния на параметры плазменного гемостаза. Исследованные соединения обладают малой токсичностью (LD₅₀ 3000 мг/кг и более, мыши).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-43-660045 p_a.

PR-83

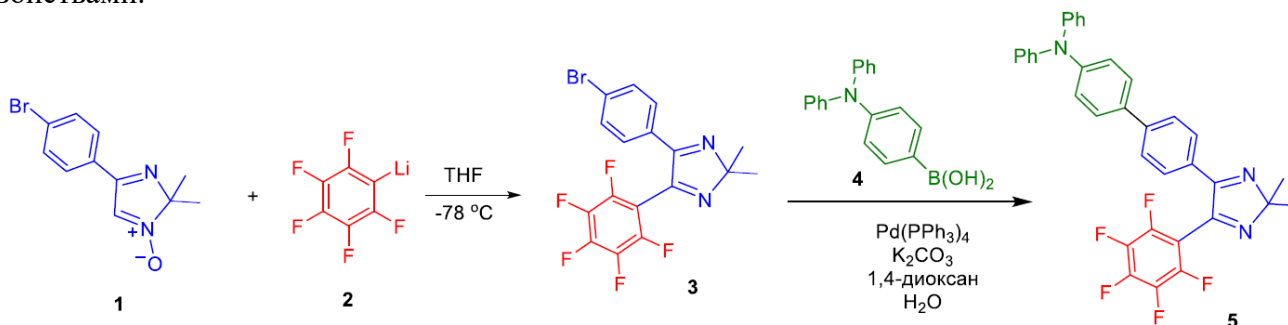
СТРАТЕГИЯ НАПРАВЛЕННОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ НОВЫХ ПОЛИФТОРСОДЕРЖАЩИХ ФЛУОРОФОРОВ с РАСШИРЕННОЙ СИСТЕМОЙ π -СОПРЯЖЕНИЯ**Т. Д. Мосеев¹, М. В. Вараксин^{1,2}, Е. А. Вирлова¹, О. Н. Чупахин^{1,2}, В. Н. Чарушин^{1,2}**¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002 Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, 620041 Россия, Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22

E-mail: m.v.varaksin@urfu.ru

Полифторированные органические соединения являются наиболее распространенными и перспективными синтонами для создания биологически активных молекул, химико- и радиофармацевтических препаратов, новых функциональных материалов и агрохимикатов. Стоит также отметить, что введение атомов фтора в органические молекулы позволяет существенно улучшить фотофизические свойства за счет стабилизации энергий ВЗМО и НСМО. Также известно, что наиболее эффективными с точки зрения прикладных характеристик материалами для молекулярной электроники являются различные азагетероциклические молекулы, а именно производные имидазолов.

В настоящей работе была разработана эффективная синтетическая стратегия для синтеза флуорофоров на основе 2*H*-имидазолов, состоящая из двух последовательных реакций. На первой стадии в молекулу 2*H*-имидазола вводится пентафторарильный фрагмент путем C-H/C-Li сочетания альдонитрона **1** с пентафторфениллитием **2** с выходом 80%. Стоит отметить, что данный процесс является частным случаем S_N^H превращений, в которых нуклеофильный компонент, литийпроизводное, генерируется *in situ*, что позволяет избежать потерь целевого продукта на промежуточных стадиях и проводить синтез в атом-экономичном one-pot варианте.

В дальнейшем для увеличения системы π -сопряжения и усиления донорной части молекулы флуорофора была проведена стереоселективная реакция кросс-сочетания между полифторсодержащим 2*H*-имидазолом **3** и 4-(дифениламино)фенилбороновой кислотой **4** в присутствии палладиевого катализатора. В результате был получен новый полифторсодержащий флуорофор с расширенной системой π -сопряжения с выходом 70%, представляющий потенциальный интерес в области функциональных материалов, обладающий фотофизическими свойствами.

**Рисунок 4** – Предложенная синтетическая стратегия для синтеза полифторсодержащих флуорофоров

Таким образом, была разработана эффективная синтетическая стратегия для синтеза полифторсодержащих флуорофоров, представляющая собой последовательность двух реакций – нуклеофильного замещения водорода и кросс-сочетания, катализируемого палладием.

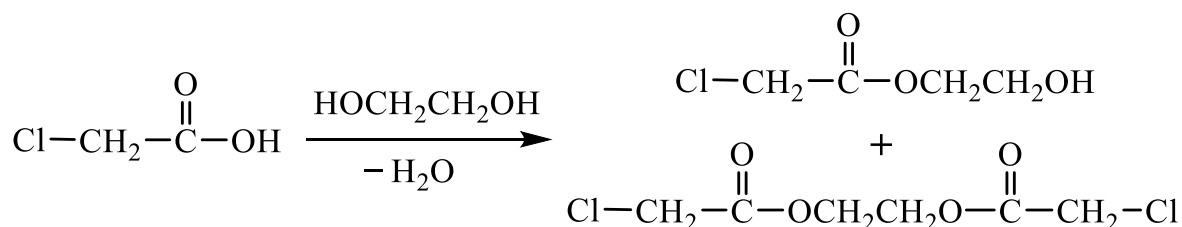
PR-84

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА ЭТЕРИФИКАЦИИ
ХЛОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ****И. А. Власов, Г. А. Артемьев, В. А. Кузнецов, А. В. Пестов***УрО РАН Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского,
620108, Россия, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22.*

E-mail: 19vlasov90@mail.ru

Разработка новых биоразлагаемых пластиков является сегодня актуальной в связи с проблемой сверхнакопления синтетических полимеров в окружающей среде в виде бытовых отходов. Полимеры и сополимеры оксикислот обладают способностью полностью деструктировать с образованием нетоксичных продуктов, которые могут усваиваться многими живыми организмами. В медицинской практике человека из таких полимеров изготавливают хирургические саморассасывающиеся материалы. В качестве основных мономеров сегодня широко используют гликолид, лактид, пара-диоксанон, триметиленкарбонат и ϵ -капролактон. Данная работа посвящена разработке альтернативных методов синтеза мономеров для получения биоразлагаемых полимеров.

Для получения пара-диоксанона по стандартной процедуре используют обработку этиленгликолята натрия хлорацетатом натрия в ксилоле. Метод экспериментально неудобен и приводит к получению лактона с небольшим выходом. Нами предложен новый метод получения пара-диоксанона путем этерификации хлоруксусной кислоты этиленгликолем с последующим формированием лактонного цикла.



Состав и строение полученных производных характеризовали данными элементного анализа, ИК-Фурье спектроскопии, ЯМР ^1H спектроскопии и термогравиметрии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ № 19-33-90155.

РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ АЗОЛО[5,1-С][1,2,4]ТРИАЗИНОВ

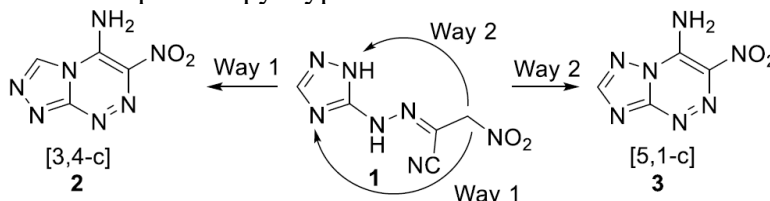
Е. К. Воинков¹, Р. А. Дрокин¹, Е. Н. Уломский^{1,2}, В. Л. Русинов^{1,2}

¹ Уральский федеральный университет имени первого Президента Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20

E-mail: voinkov-egor@mail.ru

Азоло[5,1-с][1,2,4]триазины как класс известны уже давно и зарекомендовали себя в качестве перспективных биологически активных соединений¹. Наиболее распространенный способ их синтеза заключается в аннелировании 1,2,4-триазинового кольца к разнообразным диазоазолам. Однако циклизация гидразона **1**, получаемого при сочетании с 3-диазо-1,2,4-триазолом, может протекать по двум путям: с образованием 1,2,4-триазоло[3,4-с][1,2,4]триазина и 1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазина (схема 1). Ранее эта проблема не была обозначена, а авторы не доказывали полученные изомерные структуры.



Было установлено, что синтез 3-нитро-4-амино-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазина, традиционно получаемого термической циклизацией соответствующего гидразона, сопровождается образованием альтернативного [3,4-с]-изомера в соотношении 1:1. Таким образом, задача настоящего исследования заключается в снижении температурного влияния на циклизацию и выявление оптимальных условий образования 3-нитро-4-амино-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазина.

Нами был испытан ряд условий циклизации гидразона **1** и подобраны оптимальные условия проведения процесса. Было установлено, что преимущественно [5,1-с]-изомер образуется при нагревании в присутствии пара-толуолсульфокислоты, смеси уксусной кислоты и пиридина или при микроволновом облучении. Однако проведение циклизации при температуре выше 100°C приводит к образованию смеси изомерных продуктов.

Строение изомерных продуктов было подтверждено методом РСА (рис. 1).

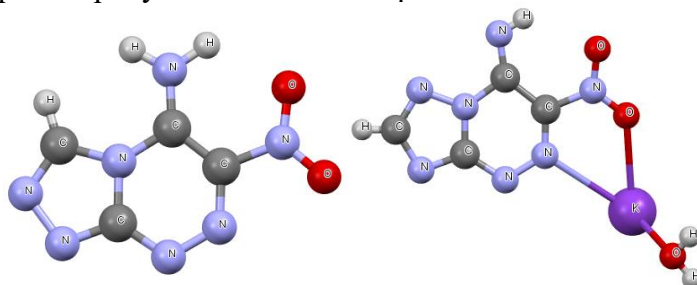


Рисунок 1 – Изображения 3-нитро-4-аминоазоло[3,4-с][1,2,4]триазина и калиевой соли 3-нитро-4-аминоазоло[5,1-с][1,2,4]триазина, полученные методом РСА

Таким образом, был разработан метод синтеза 3-нитро-4-аминоазоло[5,1-с][1,2,4]триазина с выходом 86% без образования побочного [3,4-с]-изомера. Оптимальными условиями циклизации является нагревание гидразона **1** в эквимольной смеси уксусной кислоты и пиридина при 100°C.

Библиографический список

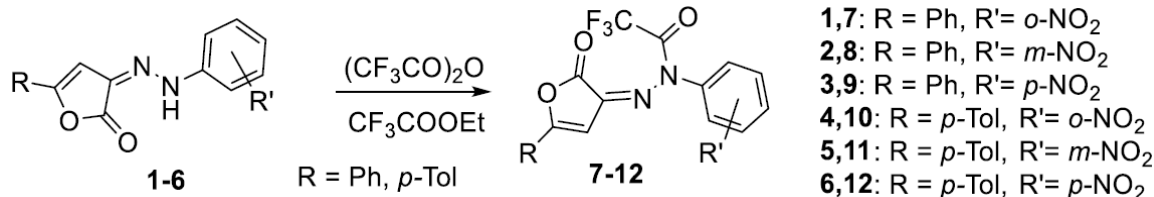
1. Русинов В. Л. Биологически активные азоло-1,2,4-триазины и азолопиримидины / В. Л. Русинов, В. Н. Чарушин, О. Н. Чупахин // Известия АН, серия химическая. – 2018. – № 4. – С. 573–599.

PR-86

АКТИВНОСТЬ ТРИФТОРАЦЕТИЛ 3-АРИЛГИДРАЗОНО-3H-ФУРАН-2-ОНОВ В ОТНОШЕНИИ АНГИОТЕНЗИНПРЕВРАЩАЮЩЕГО ФЕРМЕНТА 2 (ACE2), «ТОЧКИ ВХОДА» КОРОНАВИРУСА SARS-CoV-2**А. В. Волкова¹, В. С. Гринёв^{1,2}, А. Ю. Егорова¹**¹ Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83;² Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, 410049, Россия, г. Саратов, просп. Энтузиастов, 13

E-mail: ms.asagi@mail.ru

В настоящее время поиск антивирусных препаратов, обладающих активностью в отношении новых штаммов различных не клеточных патогенов, весьма актуален и ведется среди различных классов органических соединений. Особого внимания заслуживают фтор-содержащие производные гетероциклических систем благодаря своему уникальному сочетанию биологической активности и высокой биодоступности. Нами синтезирован ряд 2,2,2-трифтор-N-(нитрофенил)-N'-(2-оксо-5-R-фуран-3(2H)-илиден)ацетогидразидов **7-12**, являющихся производными 5-R-3-(2-нитрофенилгидразилен)фуран-2(3H)-онов **1-6**.



На первом этапе оценки биологической активности и эффективности модификации введением трифторацетильной группы нами были проанализированы изменения таких параметров, как липофильность (Log P) и топологической площади полярной поверхности молекулы (TPSA) в соединениях **7-12** по сравнению с их предшественниками **1-6**. Показано, что введение трифторацетильной группы увеличивает индекс липофильности в пределах 8,3–9,4%, а TPSA – примерно на 8%.

В ходе дальнейшего исследования биологической активности *in silico* нами предприняты попытки учесть для **7-12** помимо плоской структуры их стерические и конформационные особенности, что возможно при использовании метода молекулярного докинга. В качестве мишени нами был выбран ангиотензинпревращающий фермент 2 (АПФ2) человека, который является рецептором и «точкой входа» в клетку некоторых коронавирусов, в частности SARS-CoV-2, вызывающего заболевание COVID-19, пандемия которого в настоящее время наблюдается по всему миру (общее число зараженных по состоянию на 25 октября 2020 г. – более 42 млн человек). Ингибиторы АПФ2 могут обладать противовирусной активностью в отношении SARS-CoV-2. Структурные данные для молекулярного докинга были взяты из комплекса химерного рецептор-связывающего домена SARS-CoV-2 с АПФ2, депонированного в международной базе данных белков PDB под кодом 6VW1. В качестве лигандов были взяты исходные гидразоны **1-6**, а также их трифторацетильные производные **7-12**.

Показано, что все исследованные лиганды **1-12** имеют хорошее сродство к АПФ2. Введение в структуру трифторацетильного заместителя приводит к уменьшению энергии комплекса с рецептором на 58,3–68,2%, причем *n*-толил-замещенные молекулы проявляют большее сродство по сравнению с их фенил-замещенными гомологами. Однозначной корреляции между положением нитрозаместителя в арилгидразонном фрагменте и энергией комплекса выявлено не было, однако несколько более высокие индексы липофильности *n*-нитрозамещенных производных позволяют предположить их предпочтительность по сравнению с *o*- и *m*-аналогами.

PR-87

THE METHOD FOR DETERMINING THE ABSOLUTE CONFIGURATION
USING N-SUBSTITUTED CYCLIC AMINO ACIDS**S. V. Vorona,¹ D. S. Novikova,¹ V. G. Tribulovich¹**¹Laboratory of Molecular Pharmacology, Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), 190013, Russia, Saint Petersburg, 26 Moskovskii Ave.

E-mail: s.vorona@bk.ru

Abstract. Determining the absolute configuration of biologically active chiral substances is a current issue in drug development since biological properties of enantiomers may greatly vary. The absolute configuration of enantiomers can be determined using crystallography, circular dichroism, or by the method that involves chiral derivatizing agents and analysis of NMR spectra.

Earlier, when studying the structure of substituted isoindolinones, we noted a characteristic arrangement of N-benzyl proton signals in the NMR spectra associated with the presence of shielding aromatic ring and chiral part represented by amino acid residue in the studied molecules.¹ We suggested that N-benzylated amino acids can be used as available agents to determine the absolute configuration of chiral compounds.

We obtained a series of cyclic amino acids containing various substituents in the benzyl fragment. The prospects of the synthesized compounds as derivatizing agents were evaluated by their condensation with chiral amines and subsequent analysis of the obtained derivatives using NMR (Fig. 1) and computer modeling.

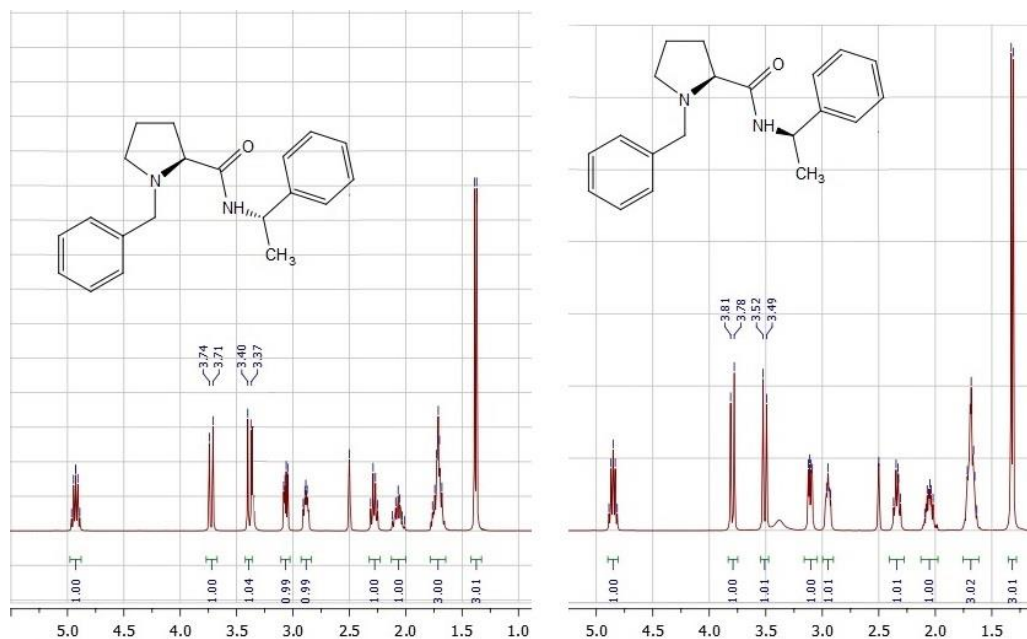


Figure 1. Fragments of NMR spectra of (S)-1-benzyl-N-((S)-1-phenylethyl)-pyrrolidine-2-carboxamide and (S)-1-benzyl-N-((R)-1-phenylethyl)pyrrolidine-2-carboxamide

References

1. Grigoreva T. A. Amino acids as chiral derivatizing agents for antiproliferative substituted N-benzyl isoindolinones / T. A. Grigoreva, D. S. Novikova, M. A. Gureev, A. V. Garabadzhiu, V. G. Tribulovich // *Chirality*. – 2018. – P. 1–13.

This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 16-13-10358.

PR-88

ONE-STEP POLY- AND OLIGOUREAS PREPARATION FROM ISOMERIC DIAMINOBIIPHENYLS

**V. A. Platonov,^a G. V. Zyryanov,^{a,b} D. S. Kopchuk,^{a,b} I. S. Kovalev,^a D. Bhattacharjee,^a
O. N. Chupakhin^{a,b}**

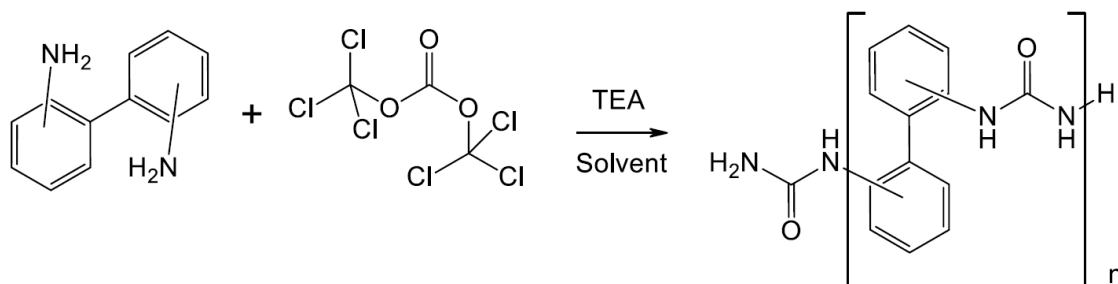
^a Department of Organic and Biomolecular Chemistry, Chemical Engineering Institute,
Ural Federal University, 19 Mira St, 620002, Yekaterinburg, Russian Federation.

E-mail: gvzyryanov@gmail.com

^b I. Ya. Postovskiy Institute of Organic Synthesis, Ural Division of the Russian Academy of Sciences,
22 S. Kovalevskoy St, 620219 Yekaterinburg, Russian Federation.

Abstract. Polyurea is a type of elastomer that is derived from the reaction product of an isocyanate component and a diamine through step-growth polymerization. We wish to report here a way for obtaining poly- and oligoureas by mean of one-step reaction between the corresponding diamino-biphenyls and triphsogene.

Depending on the nature of diamine and solvent used the reaction afforded smoothly oligoureas with a number of monomer units up to 20 or longer poly-ureas. The *in situ* formation of bis-isocyanates and their following reaction with diamines affords the desired poly/oligoureas.



The structure of the obtained compounds was confirmed by means of ^1H NMR, MS-spectrometry and elemental analysis.

This work was supported by Russian Foundation for Basic Researches (Grant # 19-53-55002).

PR-89

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF POLYMERIC SHIFF BASES VIA THE POLYCONDENSATION REACTIONS BETWEEN DIAMINES AND DIALDEHYDES

Wahab K. Ahmed,^{1,2} Dhananjay Bhattacharjee,¹ Igor S. Kovalev,¹ Dmitry S. Kopchuk,^{1,3} Sougata Santra,¹ Grigory V. Zyryanov^{1,3}

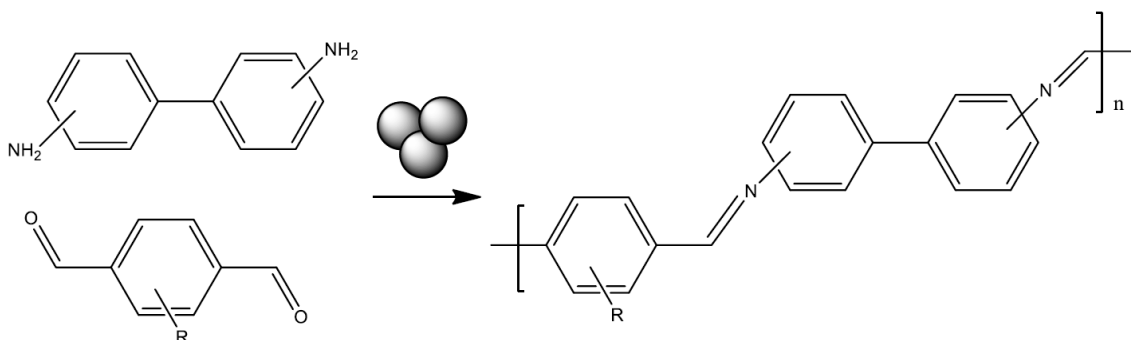
¹*Department of Organic and Biomolecular Chemistry, Chemical Engineering,
Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002, Russia*

²*Energy and Renewable Energies Technology Center, University of Technology, Baghdad, Iraq*

³*I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Division of Russian Academy of Sciences,
22 S. Kovalevskoy St, 620219, Yekaterinburg, Russian Federation*

Abstract. During last two decades the mechanochemical synthesis became good alternative to the traditional organic synthesis. For the polymer chemistry mechanochemical polymerization is constituted as sustainable alternative to the solution polymerization[1].

We have studied the ball milling procedure to prepare several conjugated polymers *via* polycondensation between terephthalaldehydes and diaminobiphenyls (Scheme 1). Depending on the nature and position of the substituents in the both dialdehydes and diamines the resulted polymers of various MW, solubility, etc. were obtained.

**References**

1. Grätz, S. and L. Borchardt, RSC Adv., **2016**, 6(69), p. 64799–64802

This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (# 19-53-55002)

PR-90

СОЗДАНИЕ НОВОГО КЛАССА ПРОТИВОТУБЕРКУЛЕЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗА АНАЛОГОВ МЕРИДИАНИНА

Е. Ю. Зелина, Е. Р. Насибуллина, М. Г. Учускин

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
614068, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
E-mail: zelina.e@psu.ru*

Одним из социально значимых заболеваний, вызванных микроорганизмами, является туберкулез. По данным Всемирной организации здравоохранения, инфекция *M. tuberculosis* и, следовательно, риск развития туберкулезной болезни имеются примерно у четверти населения мира. В связи с этим разработка высокоактивных соединений против резистентных форм туберкулеза с новым механизмом действия выступает перспективным направлением научных исследований в области создания конкурентоспособных лекарственных препаратов. Известно, что меридианины – группа индольных алкалоидов, выделенных из морских беспозвоночных, обладают многообещающей противотуберкулезной активностью¹ (рис. 1).

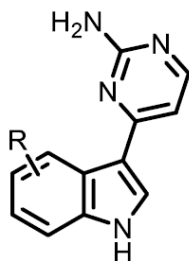


Рисунок 1.

Мы предположили, что модификация аминопиримидинового и индольного циклов позволит обнаружить новые типы фармакологической активности, а возможность введения заместителей различной природы приведет к усилению терапевтического эффекта. Для изучения фармакологического профиля нами был синтезирован широкий ряд структурных аналогов меридианина путем конденсации различных амидов с альдегидами в присутствии кислотных катализаторов (схема 1).

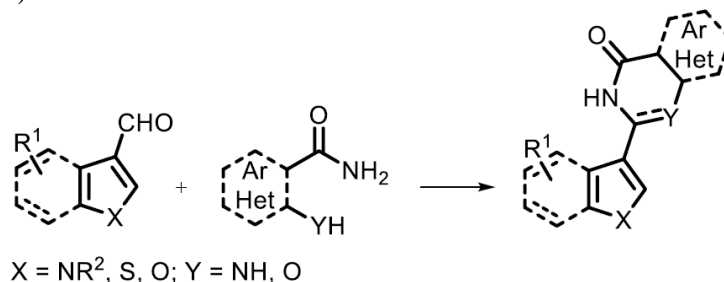


Схема 1.

В докладе обсуждается влияние реакционных условий, стерических и электронных факторов на выходы продуктов реакции, рассмотрены особенности протекания ключевых стадий, приводятся возможные механизмы превращений, представлены результаты исследований биологической активности.

Библиографический список

1. Yadav R. R. Synthesis, antimalarial and antitubercular activities of meridianin derivatives / R. R. Yadav, S. I. Khan, S. Singh, I. A. Khan, R. A. Vishwakarma, S. B. Bharate // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2015. – Vol. 98. – P. 160–169.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0750-2020-0022.

PR-91

ЙОГУРТЫ НА МОЛОЧНОЙ И РАСТИТЕЛЬНОЙ ОСНОВЕ**Д. А. Журавлева, М. И. Калинина, И. С. Селезнева, М. А. Безматерных**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.*

E-mail: daryazhuravleva@gmail.com

Йогурт – крайне популярный кисломолочный продукт, который обладает множеством доказанных полезных свойств. Традиционно йогурт готовится из коровьего молока и закваски¹. Однако в настоящее время со стороны потребителей появляется всё больший спрос на йогурты, приготовленные из нетрадиционного сырья, например, из овсяного или рисового «молока». В первую очередь это объясняется тем, что йогурт из коровьего молока содержит лактозу, которая опасна для людей с ее непереносимостью. Еще одной причиной роста интереса покупателей к йогуртам, изготовленным из нетрадиционного сырья, является растущее число потребителей, придерживающихся системы вегетарианского питания.

В настоящей работе в качестве сырья для получения йогурта использовали кокосовое, соевое и козье молоко, в качестве стандартного образца был изготовлен йогурт из коровьего молока. Кокосовое и соевое молоко являются продуктами растительного происхождения. По составу кокосовое молоко богато жирами, а соевое – белками и углеводами. Козье молоко относится к продуктам животного происхождения и вызывает интерес в связи с тем, что является гипоаллергенным, богато витаминами А и С, содержит на 13% меньше лактозы по сравнению с коровьим молоком².

В результате проведенных исследований показана принципиальная возможность использования растительных продуктов для приготовления ферментированных продуктов. Изучены физико-химические и органолептические показатели модельных йогуртов в сравнении с показателями контрольного образца, полученного из коровьего молока.

Наиболее близким к коровьему молоку по физико-химическим показателям является козье молоко, оно также может использоваться для получения йогурта. Однако йогурт из козьего молока обладает специфическим вкусом, запахом, консистенция йогурта вязкая, что также может нравиться не всем потребителям.

Соевое молоко также может заменить коровье молоко при приготовлении йогурта. Вкус соевого йогуртового напитка приятен, но аромата практически нет. После хранения титруемая кислотность напитка из соевого молока значительно увеличивается, что может повлиять на длительность его хранения.

Кокосовое молоко оказалось наиболее перспективным сырьем для приготовления йогурта на растительной основе. Ферментированный продукт на кокосовом молоке имеет приятные вкус, аромат и консистенцию, после хранения в течение 7 дней его физико-химические и органолептические показатели практически не изменились.

Таким образом, изучение возможности использования нетрадиционного сырья для производства йогуртовых продуктов является перспективным и интересным. Представляет интерес дальнейшее изучение применения других видов нетрадиционного сырья при производстве йогуртовых продуктов – рисового, овсяного, миндального и других видов растительного «молока».

Библиографический список

1. Йогурты. Общие технические условия : ГОСТ 31981–2013. – Введ. 2014–05–01. – Москва : Стандартинформ, 2014.
2. Горбатова К. К. Химия и физика молока и молочных продуктов / К. К. Горбатова, П. И. Гунькова. – Санкт-Петербург : ГИОРД, 2012. – 336 с.

PR-92

SYNTHESIS OF BIOLOGICAL ACTIVE AZINYLFERROCENE DERIVATIVES

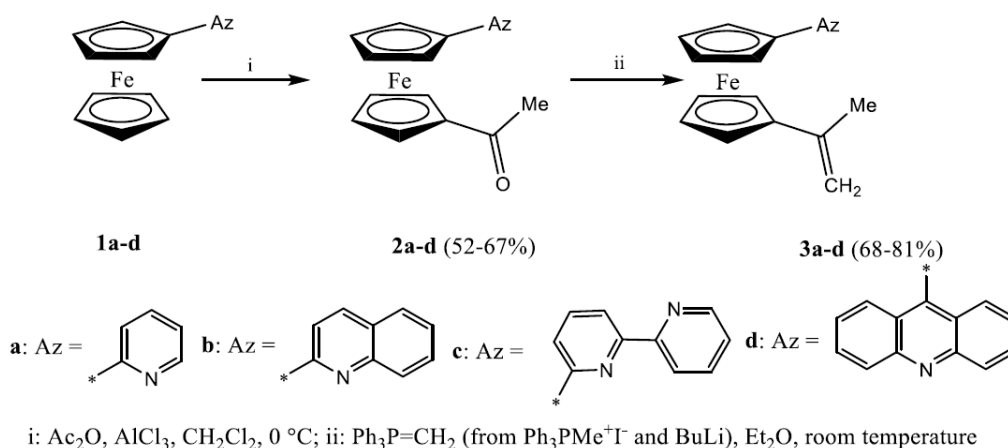
E. Y. Zyryanova,² O. N. Chupakhin,^{1, 2} I. A. Utepova,^{1, 2} A. A. Musikhina,^{1, 2} E. D. Kazakova²

¹*Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis UB RAS,
20/22 S. Kovalevskoy / Akademicheskaya St, Yekaterinburg, 620990, Russia;*

²*Ural Federal University of the first President of Russia B. N. Yeltsin.
19 Mira St, Yekaterinburg, 620002, Russia.*

E-mail: a.a.musikhina@urfu.ru

Abstract. As a rule, the presence of a lipophilic ferrocene unit in the drug structure modulates, and often enhances, their physiological activity. In this work the synthesis of vinyl-containing azinylferrocene derivatives was presented. It was found that previously obtained by direct C-H functionalization in (hetero)azinylferrocenes **1a-d** (S_N^H reactions) undergo regioselective Friedel-Crafts acetylation to form 1,1'-disubstituted **2a-d** products with good yields, which are able to enter the Wittig reaction to the corresponding vinylferrocenes **3a-d**.



The obtained vinylferrocenes showed inhibitory activity and the selectivity to butyrylcholinesterase as well as high radical-binding activity, comparable to or exceeding the activity of the standard antioxidant Trolox.

References

1. Regioselective synthesis of 1-azinyl-1'-isopropenylferrocenes / A. A. Musikhina, I. A. Utepova, O. N. Chupakhin [et al.] // *Mendeleev Commun.* – 2020. – Vol. 30. – P. 209–210.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project # 20-43-660054.

PR-93

СИНТЕЗ 4-АМИНОПИРАЗОЛ-3-ОЛОВ
И ИХ АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ

**Н. А. Агафонова¹, Е. В. Щегольков¹, Г. Ф. Махаева², Е. В. Рудакова²,
Я. В. Бургарт¹, В. И. Салоутин¹**

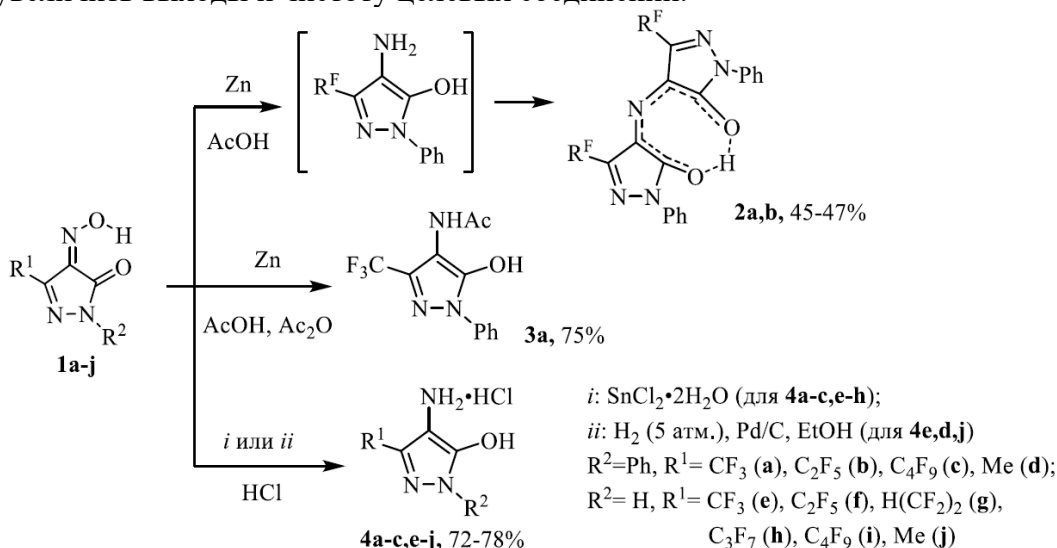
¹Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН,
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22;

²Институт физиологически активных веществ РАН,
142432, Россия, Московская обл., г. Черноголовка, Северный проезд, 1.

E-mail: nna@ios.uran.ru

Пиразольное ядро считается уникальным фармакофором для конструирования перспективных антиоксидантов¹. Одним из мощных антиоксидантов, применяемых в качестве медикамента, является *эдаравон* (3-метил-1-фенил-2-пиразолин-5-он).

Нами получены новые 4-аминозамещенные аналоги *эдаравона*, включая полифторалкилсодержащие производные, и изучены их антиоксидантные свойства. При этом найдено, что восстановление 4-гидроксииминопиразолонов **1a,b** цинком в уксусной кислоте не приводит к образованию соответствующих аминокислотных производных, поскольку в этом случае выделены бис[5-гидрокси-1-фенил-3-(полифторалкил)-1*H*-пиразол-4-ил]-имины **2a,b**. Добавление в восстановительную систему уксусного ангидрида позволило получить 4-ацетиламинопиразол-3-ол **3a**. Гидрохлориды 4-аминопиразол-5-олов **4a-j** синтезированы при использовании двух способов восстановления гидроксииминной группы в 4-гидроксииминопиразол-3-онах **1a-h**: под действием SnCl₂ в HCl и водородом под давлением в присутствии Pd/C и HCl в этаноле. Второй способ позволяет увеличить выходы и чистоту целевых соединений.



Гидрохлориды 4-аминопиразол-5-олов **4e-j**, имеющих *NH*-фрагмент, проявили антиоксидантную активность от хороших до высоких значений в ABTS (TEAC 0.45...0.92) и FRAP (0.62...0.88 ед.) тестах. Снижение активности наблюдалось с удлинением полифторалкильного заместителя, а при введении фенильного заместителя к атому азота умеренную активность проявил только CF₃-пиразолол **4a** (TEAC 0.75, 0.89 ед.).

Библиографический список

1. Silva V.L.M. *Current progress on antioxidants incorporating the pyrazole core* / V.L.M. Silva, J. Elguero, A.M.S. Silva // *European Journal of Medicinal Chemistry*. – 2018. – Vol. 156. – P. 394–429.

PR-94

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ МОЛЕКУЛ ПО ИХ ПЕРЕКРЫВАЮЩИМСЯ СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ: СВЯЗЫВАНИЕ ТОПОТЕКАНА И ФЛАВИНМОНОНУКЛЕОТИДА

Е. В. Шупова, В. А. Сало, А. С. Бучельников

Севастопольский государственный университет,
299053, Россия, г. Севастополь, ул. Университетская, 33
E-mail: tolybas@rambler.ru

Одним из наиболее важных направлений в биофизической химии является поиск адекватных математических моделей межмолекулярной агрегации и количественное определение с их помощью термодинамических параметров агрегации, в первую очередь равновесной константы ассоциации. Широко распространенным методом определения этих параметров является так называемый эксперимент титрованием, т. е. последовательное разбавление исходной смеси раствором титранта и регистрация наблюдаемого параметра (применительно к спектрофотометрическому титрованию – спектра поглощения смеси).

Как правило, в данном типе эксперимента компоненты подбираются таким образом, чтобы их индивидуальные спектры поглощения находились в различных диапазонах длин волн. Однако при решении реальных задач исследователь сталкивается с ситуацией, когда спектры компонентов перекрываются частично либо полностью. В этом случае требуется особый подход, основанный на анализе разностных спектров.

Целью настоящей работы было определение равновесной константы агрегации двух веществ, индивидуальные спектры поглощения которых лежат практически в одном и том же диапазоне длин волн – это смесь антибиотика топотекана и водорастворимого аналога витамина В₂, натриевой соли флавинмононуклеотида (рис. 1).

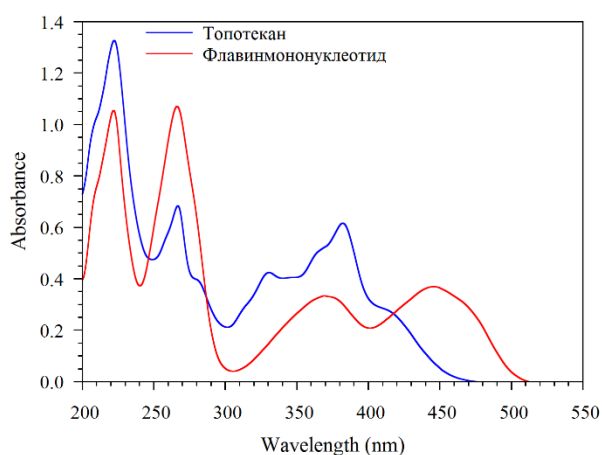


Рисунок 1

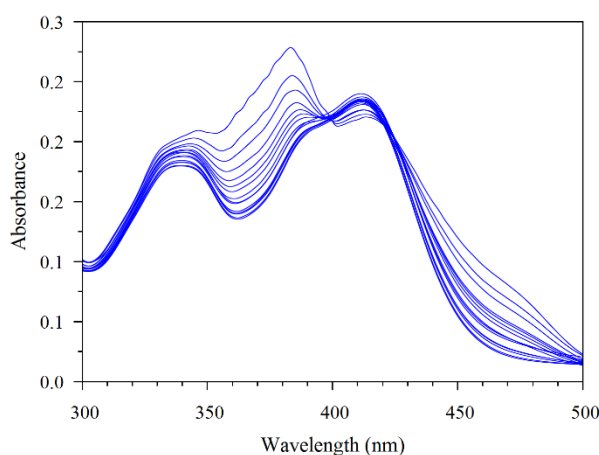


Рисунок 2

Эксперимент заключался в регистрации оптической плотности смеси топотекана и флавинмононуклеотида при фиксированной концентрации первого и уменьшающейся концентрации второго. При этом в кювете сравнения проходило синхронное разбавление раствора флавинмононуклеотида. Характерные изменения спектра чистого топотекана однозначно указывают на наличие агрегации между исследуемыми молекулами (рис. 2).

Расчетное значение константы ассоциации двух веществ составило 55 л/ммоль, что, однако, является сильно завышенной оценкой. Причиной такого завышения, по-видимому, является дополнительная стабилизация комплекса переносом заряда, идентифицируемого по появлению дополнительной полосы поглощения в районе 475 нм (рис. 2).

PR-95

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСФОЛИАЦИОННЫХ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСОНИТРАТОВ ИТТРИЯ-ЕВРОПИЯ

Е. В. Гордеев, М. А. Берсенева, М. А. Машковцев

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.*

E-mail: egorgordeev1998@mail.ru

Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов – относительно новый класс слоистых соединений, который обладает уникальными оптическими, магнитными и структурными свойствами. Благодаря своим анионообменным свойствам, слоистые гидроксиды редкоземельных элементов выступают в качестве перспективных нанокапсул для переноса лекарств [1]. Для получения наноразмерных частиц слоистых гидроксидов редкоземельных элементов используют деламинирование больших слоистых пакетов в монослой посредством эксфолиации. Поэтому целью данной работы является исследование эксфолиации слоистых гидроксидов иттрия-европия.

Гидроксонитраты иттрия-европия были получены контролируемым двухструйным осаждением при постоянном значении pH 7; 8; 9 и 9,5. Осаждение проводилось путем одновременного дозирования азотнокислого раствора РЗЭ и раствора аммиака в общий реакционный объем, в который перед осаждением добавляется раствор нитрата аммония [2]. После осаждения суспензии фильтровали, промывали водой и спиртом и сушили при температуре 40 °С в течение 24 часов. Полученные порошки репульпировали в растворе додецилсульфата натрия и помещали в автоклав для интеркаляции при температуре 90 °С в течение 24 часов. После интеркалированные порошки подвергались аналогичным операциям, как после осаждения. Далее различное количество порошка помещали в 50 мл формамида, диспергировали ультразвуком в течение 1 часа и перемешивали в шейкере в течение 24 часов.

При измерении мутности полученных суспензий с помощью спектрофотометра при $\lambda=520$ нм были получены результаты, показанные в таблице 1.

Таблица 1 – Пропускание суспензий гидроксонитратов иттрия-европия в формамиде

| Масса порошка, помещенного в 50 мл формамида, г | Пропускание суспензий слоистых гидроксидов, осажденных при разных значениях pH, в формамиде при $\lambda=520$ нм, % | | | |
|---|---|----------------|----------------|------------------|
| | pH осаждения 7 | pH осаждения 8 | pH осаждения 9 | pH осаждения 9,5 |
| 0,1 | 8,5 | 25,6 | 2,6 | 2,7 |
| 0,2 | 25,0 | 74,8 | 17,9 | 37 |
| 0,5 | 62,5 | 96,5 | 35,3 | 80,1 |

Условия синтеза СГРЗЭ влияют на степень эксфолиации в формамидных системах. Мы предполагаем, что это связано с различной морфологией слоистых соединений.

Библиографический список

1. Fabrication of a nano-drug delivery system based on layered rare-earth hydroxides integrating drug-loading and fluorescence properties / Q. Gu, W. Chen, F. Duan [et al.] // Dalton Transactions. – 2019. – Vol. 45, Iss. 30. – P. 12137–12143.
2. Fabrication of $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2O_3$ phosphors with enhanced properties by co-precipitation of layered rare-earth hydroxide / D. K. Aleshin, M. A. Mashkovtsev, Y. A. Kuznetsova [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 805. – P. 258–266.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-33-90292).

PR-96

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО РАСПЫЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**А. П. Есаулков^{1,2}, А. В. Дмитриев¹, Е. В. Владимирова¹**

¹*Институт химии твёрдого тела УрО РАН,
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91;*

²*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.*

E-mail: alexey_esaulkov@mail.ru

Применение наноструктурированных материалов, в том числе на основе оксидов, существенно расширит возможности создания компонентов электронной и космической техники, энергетики, медицины и т. д. с заданными эксплуатационными характеристиками. Этому препятствуют как материаловедческие, так и технологические проблемы. Использование таких недорогих технологий с низкими энергозатратами, как электростатическое распыление при получении совершенных по чистоте, составу и структуре нанопорошков, нанокерамик и пленок на основе оксидов, будет способствовать эффективному применению этих материалов в промышленности.

Метод электростатического распыления (ESD) основан на подаче на раствор высокого напряжения для равномерного нанесения раствора на подложку. Позволяет получать тонкие пленки и при этом варьировать размер частиц, толщину пленки и ее морфологию, не требуя особо сложного оборудования, вроде вакуумной камеры [1,2].

Нами разработана и сконструирована установка ESD для получения пленок простых и двойных оксидов. Синтезированы пленки феррита висмута на подложке из нержавеющей стали, из раствора смеси нитратов железа и висмута ($C(\text{BFO})=100$ г/л), а также оксида кобальта из раствора нитрата кобальта ($C(\text{Co}_3\text{O}_4)=140.4$ г/л). Для уменьшения вязкости раствор разбавляли этиловым спиртом. Исследовано влияние различных параметров (температуры сушки, напряжения, скорости подачи раствора, его концентрации и т. д.) на толщину и морфологию получаемых пленок.

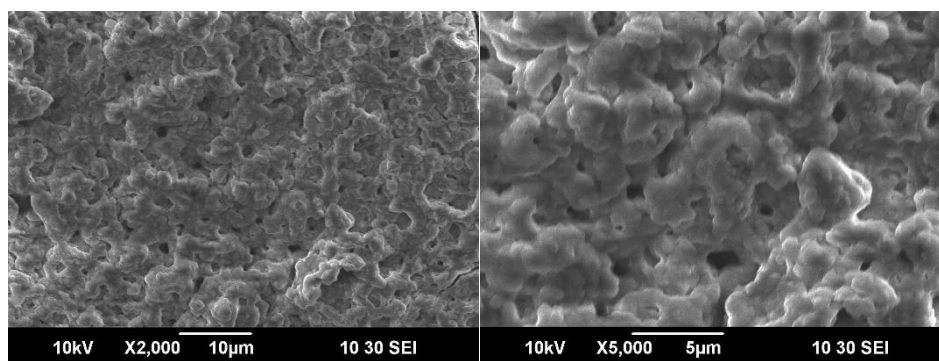


Рисунок 1 – Пленка оксида кобальта, нанесенная методом ESD

Разработанный способ нанесения и оригинальная установка защищены патентом [3].

Библиографический список

1. Jaworek A., Sobczyk A. T. and Krupa A. Electrospray application to powder production and surface coating, Journal of Aerosol Science, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.04.006>
2. Jaworek A., Mater Sci J. (2007) 42:266–297 DOI 10.1007/s10853-006-0842-9
3. Дмитриев А. В., Владимирова Е. В., Есаулков А. П. Способ получения пленок феррита висмута и установка для электростатического распыления // Патент РФ № 2730725. опубл. 25.08.2020, бюл. № 24

PR-97

АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ ПОДХОДЫ К СИНТЕЗУ ПОЛИФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИХ 4-НИТРОЗОПИРАЗОЛОВ

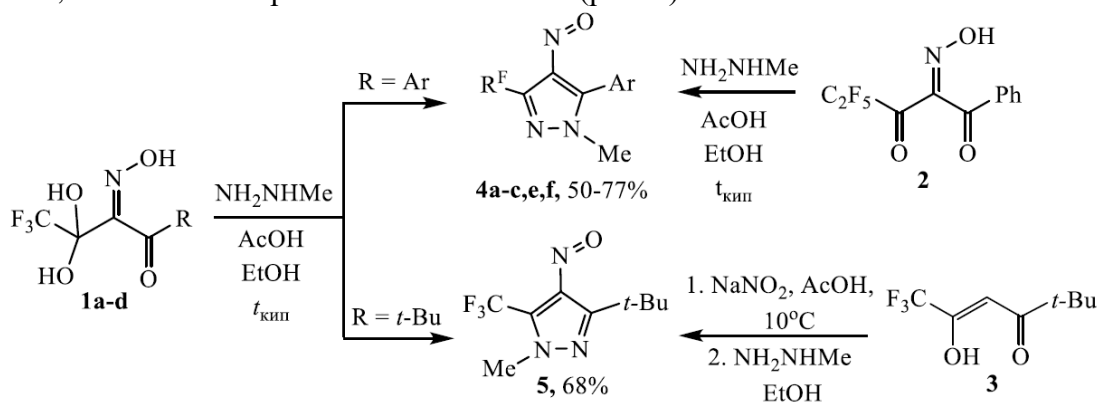
Л. С. Лапшин¹, Н. А. Агафонова², Я. В. Бургарт^{1,2}, В. И. Салоутин^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22.

E-mail: Luka.lapshin@icloud.com

Недавно нами в ряду полифторалкилсодержащих 4-нитрозопиразолов найдены соединения с высокой антибактериальной, туберкулостатической и антимикотической активностями¹. Для их синтеза используют однореакторную последовательную обработку 1,3-дикетонов нитритом натрия и гидразинами или циклизацию 2-гидроксиимино-1,3-дикетонов с гидразинами. Однако ранее нами было установлено, что CF₃-содержащие 2-гидроксиимино-1,3-дикетоны выделяются в виде гидратов. В данной работе мы показали, что гидраты **1a-d** также могут применяться для синтеза нитрозопиразолов **4** в реакциях гетероциклизации с метилгидразином. При этом гидроксиимины **1a-c** с (гет)арильными заместителями образуют 4-нитрозо-3-полифторалкилпиразолы **4a-c** того же региоизомерного ряда, что и (2*E*)-4,4,5,5,5-пентафтор-2-(гидроксиимино)-1-фенилпентан-1,3-дион **2**. Однако в реакции 6,6,6-трифтор-5,5-дигидрокси-4-(гидроксиимино)-2,2-диметилгексан-3-она **1d** мы наблюдали образование 5-CF₃-изомерного 4-нитрозопиразола **5**. Причем направление циклизации не меняется при использовании open approach при последовательном нитрозировании 6,6,6-трифтор-5-гидрокси-2,2-диметилгекс-4-ен-3-она **3** и конденсации с метилгидразином. Строение полученных соединений подтверждено с помощью ¹H, ¹⁹F и ¹³C спектроскопии ЯМР и РСА (рис. 1).



1: R = Ph (**a**), Thien-2-yl (**b**), Fur-2-yl (**c**), *t*-Bu (**d**);

4: R^F = CF₃, Ar = Ph (**a**), Thien-2-yl (**b**), Fur-2-yl (**c**); R^F = C₂F₅, Ar = Ph (**e**).

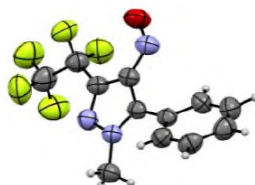


Рисунок 1 – Общий вид молекулы соединения **4e** по данным РСА

Библиографический список

1. Multiple biological active 4-aminopyrazoles containing trifluoromethyl and their 4-nitroso-precursors: Synthesis and evaluation / Ya.V. Burgart, N. A. Agafonova, [et al.] // Eur. J. Med. Chem. – 2020. – Vol. 208, N 112768.

Работа выполнена в рамках гос. задания АААА-А19-119011790134-1.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ХАЛЬКОГЕНИЗАТОРА НА ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДА ОЛОВА (II) ПРИ ГИДРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ

Е. Э. Лекомцева¹, Н. С. Кожевникова^{1,2}, Л. Н. Маскаева^{1,3}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

²Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

³Уральский институт ГПС МЧС России, 62002, Екатеринбург, ул. Мира, 22.

E-mail: e.e.lekomtseva@mail.ru

На сегодняшний день актуальны оптоэлектронные приборы из малотоксичных материалов низкой стоимости с доступным и простым способом получения. В этом отношении перспективным материалом является SnS с оптической шириной запрещенной зоны, равной 1,1–1,5 эВ и высоким значением коэффициента оптического поглощения (10^4 – 10^5 см⁻¹).

Гидрохимический метод осаждения пленок SnS проводится из водного раствора, содержащего соль олова, лиганд и халькогенизатор. В роли лиганда выступает цитрат натрия Na₃C₆H₅O₇, в качестве халькогенизатора были использованы следующие сульфидизаторы: тиаоацетамид CH₃CSNH₂, тиомочевина CS(NH₂)₂, тиосульфат натрия Na₂S₂O₃. С помощью термодинамического метода, предложенного на кафедре физической и коллоидной химии УрФУ, были проведены теоретические расчеты ионных равновесий в системах, отличающихся только халькогенизатором. Метод позволяет до начала эксперимента расчетным путем, используя при этом справочные термодинамические константы устойчивости и ионизации компонентов системы, величины произведения растворимости, проанализировать вероятность образования сульфида металла, а также его основных солей в любой произвольно выбранной реакционной смеси расчетным путем.

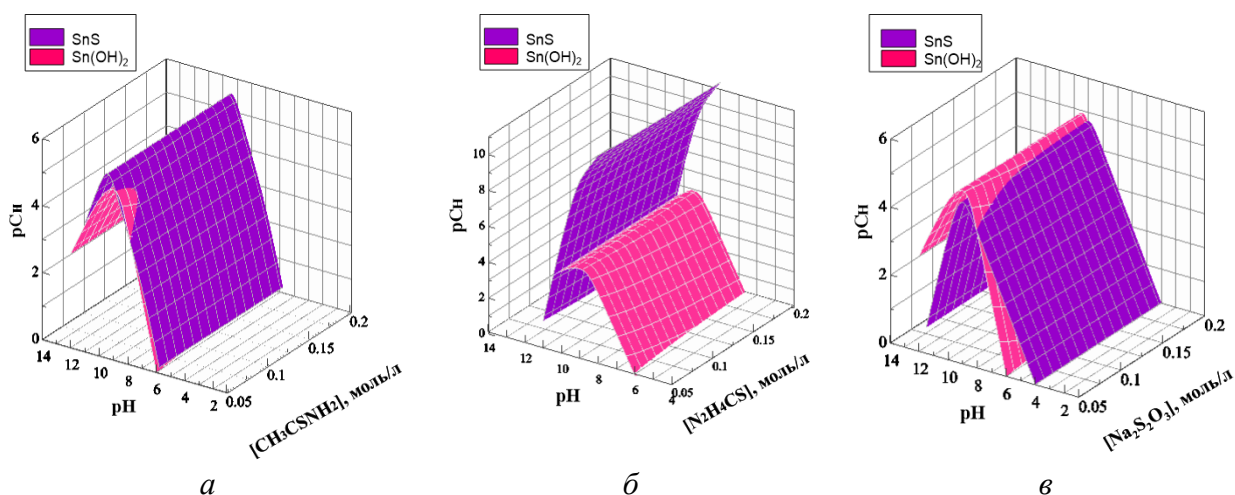


Рисунок 1 – Граничные условия образования SnS и Sn(OH)₂ в зависимости от pH среды и концентраций CH₃CSNH₂ (а), CS(NH₂)₂ (б) и Na₂S₂O₃ (в)

Полученные граничные условия образования SnS и Sn(OH)₂, представленные на рисунке 1, позволили найти область их формирования без включения примесной фазы. Совместное осаждение SnS и Sn(OH)₂ наблюдали в области pH, ограниченной их поверхностями.

PR-99

**THE USE OF DIFFERENT COMPOUNDS AS STIMULATORS
FOR ASTAXANTHIN PRODUCTION****Christabel Nutakor,¹ Osman N. Kanwugu,^{1*} Tatiana V. Glukhareva,^{1,2} Elena G. Kovaleva¹**

¹*Ural Federal University of the first President of Russia B. N. Yeltsin,
19 Mira St, Yekaterinburg, 620002, Russia;*

²*I.Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis UB RAS,
20/22 S. Kovalevskoy / Akademicheskaya St, Yekaterinburg, 620990, Russia.
E-mail: nabayire@gmail.com*

Abstract. Astaxanthin is an important ketocarotenoid with remarkable biological activities and high economic value. In recent times, natural astaxanthin production by microorganisms has attracted much attention particularly in pharmaceuticals, nutraceuticals, cosmetics as well as food and feed industries. Though, currently, productivity is still low and has restricted scale-up application in the commercial market, microbial production of astaxanthin has enormous prospects as it is a greener alternative to the predominating chemical synthesis. With several advantages including high attainable biomass, high growth rate, easy cultivation and ability to utilize different carbon substrates, the yeast *Phaffia rhodozyma* is one of the most promising microbial sources astaxanthin for the commercial market.¹ Amid the various efforts in strain improvement and optimization of culture conditions suggested by many studies, the use of chemical stimulators have also been proposed to enhance of microbial cell growth and astaxanthin production. Prior studies have demonstrated increased astaxanthin production in *P. rhodozyma* with TiO₂, H₂O₂, n-hexadecane as well as crude extracts from other organisms like plant and fungi.^{2,3} More recently, 6-benzylaminopurine, a phytohormone have been shown to biomass production and astaxanthin synthesis in *P. rhodozyma* by 21.98% and 24.20% respectively. Moreover, various phytohormones (e.g. salicylic acid, methyl jasmonate etc.) have been reported to positively affect growth and synthesis of different substances by microalgae.⁴ This work thus reviews the use of chemical stimulators to improve astaxanthin production with special emphasis on the possible use of phytohormones to improve astaxanthin production in *P. rhodozyma* given the fact that *P. rhodozyma* was first isolated from trees.

References

1. Effect of different sugar sources on p. *Rhodozyma* y1654 growth and astaxanthin production / O.N. Kanwugu, S.A. Shatunova, T.V. Glukhareva [et al.] // *Agronomy Research*. – 2020. – Vol. 48, Special Iss. 3. – P. 1700–1716.
2. Astaxanthin overproduction and proteomic analysis of *Phaffia rhodozyma* under the oxidative stress induced by TiO₂ / J. Zhang, Q. Li, J. Liu, [et al.] // *Bioresource Technology*. –2020. – Vol. 311, 123525.
3. Improved astaxanthin production by xanthophyllomyces dendrorhous SK984 with oak leaf extract and inorganic phosphate supplementation / D. Kothari, J.-H. Lee, J.-W. Chon [et al.] // *Food Science and Biotechnology*. – 2019. – Vol. 28, Iss. 4. – P. 1171–1176.
4. Enhancing astaxanthin accumulation in xanthophyllomyces dendrorhous by a phytohormone: Metabolomic and gene expression profiles / X. Pan, B. Wang, R. Duan [et al.] // *Microbial Biotechnology*. – 2020. – Vol. 13, Iss. 5. – P. 1446–1460.

This work was supported by the Russian Science Foundation Grant 20-66-47017.

PR-100

ПОЛИФТОРАЛКИЛСОДЕРЖАЩИЕ 4-АРИЛГИДРАЗИНИЛИДЕНИЗОКСАЗОЛЫ: СИНТЕЗ И АНТИМИКОТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

**А. Н. Перминова^{1,2}, Н. А. Елькина², Н. А. Агафонова², Е. В. Щегольков^{1,2},
Я. В. Бургарт^{1,2}, Н. П. Евстигнеева³, Н. А. Герасимова³, В. И. Салоутин^{1,2}**

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

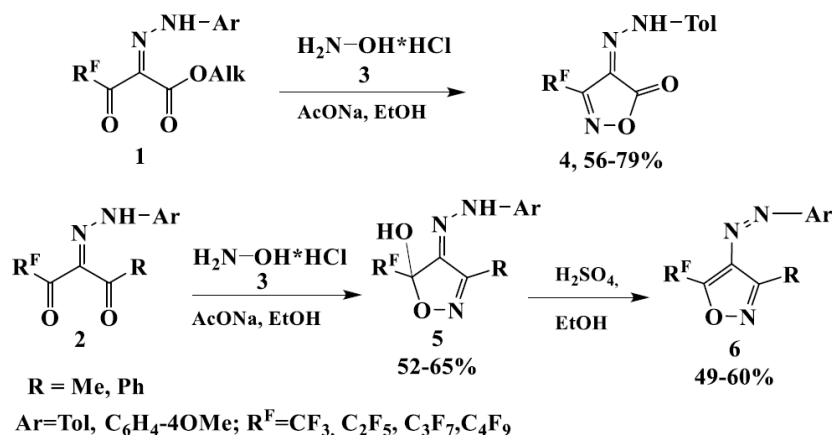
²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22.

³Уральский научно-исследовательский институт дерматологии, венерологии и иммунопатологии, 620076, Россия, г. Екатеринбург, ул. Щербакова, 8.

E-mail: nastena_pn@mail.ru

Фрагмент изоксазола присутствует в структурах большого количества терапевтических средств [1], в том числе антимикробных агентах. Например, изоксазолильная группа содержится в устойчивых к бета-лактамазам антибиотиках, таких как *клоксациллин*, *диклоксациллин* и *флуклоксациллин*.

Нами получен ряд производных изоксазола, функционализированных полифторалкильным и арилгидразинилиденовым заместителем как потенциальных антимикробных агентов. Найдено, что хемоселективная циклизация 3-полифторалкил-2-арилгидразинилиден-3-оксоэфиров **1** с гидрохлоридом гидроксиламина **3** приводит к 4-арилгидразинилиден-3-полифторалкилизоксазол-5-онам **4**, тогда как аналогичная реакция 2-арилгидразинилиден-1,3-дикетонов **2** первоначально дает 4-арилгидразинилиден-5-гидрокси-5-полифторалкилизоксазолины **5**, которые после дегидратации при кипячении в этаноле в присутствии концентрированной серной кислоты образуют изоксазолы **6**. С помощью РСА подтверждено 3- R^F -изомерное строение изоксазолинов **5**. 5- R^F -Региоизомерное строение изоксазолонов **4** установлено на основании их ИК спектров, в которых присутствует высокочастотная полоса поглощения валентных колебаний γ -лактонной группы. Эти данные указывают на разные направления циклизации гидроксиламина **2** с полифторалкилсодержащими 3-оксоэфирами **1** и 1,3-дикетонами **2**.



Общий вид
изоксазолина **5**
($R^F = \text{CF}_3$, $R = \text{Me}$)

Среди синтезированных изоксазолонов **4** и изоксазолинов **5** выявлены эффективные микостатики в отношении широкого спектра патогенных штаммов дерматофитов *T. rubrum*, *T. gyraseum*, *T. tonsurans*, *T. violaceum*, *E. floccosum*, *M. canis*, *T. interdigitale* (МИК до 0,78 мг/мл).

Библиографический список

[1] Sysak A. Isoxazole ring as a useful scaffold in a search for new therapeutic agents/ A. Sysak, B. Obmińska-Mrukowicz // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2017. – Vol. 137. – P. 292–309.

PR-101

РАСЧЕТ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ИНТЕРФЕЙСЕ «ПЛЕНКА CdPbS – ПОДЛОЖКА»

А. В. Поздин¹, Л. Н. Маскаева^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19.

² Уральский институт ГПС МЧС России, 620022, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 28.
E-mail: andrej.pozdin@yandex.ru

В связи с развитием тонкопленочных технологий и уменьшением размеров в опто- и наноэлектронике актуальной становится проблема стабильности тонких пленок на подложках различной природы. В процессе роста в тонких пленках развиваются сильные напряжения, обусловленные различием характеристик пленки и подложки (постоянных кристаллических решеток, модулей упругости, коэффициентов термического расширения). Под действием приложенных напряжений пленка и подложка испытывают различные степени деформации, однако, поскольку они жестко связаны друг с другом, пленка сжимается или растягивается, чтобы соответствовать размеру подложки [1].

В настоящей работе проведена приближенная оценка механических напряжений $\sigma_{\Delta\alpha}$ в двухслойной структуре «пленка CdPbS – подложка». В качестве подложечного материала для расчета использовался ситалл, кремний и предметное стекло. Механические напряжения $\sigma_{\Delta\alpha}$, возникающие в пленках, рассчитывали по формуле, предложенной в работе [2].

$$\sigma_{\Delta\alpha} = \frac{6 \cdot E_{\text{CdPbS}} \cdot (\alpha_{\text{подл.}} - \alpha_{\text{CdPbS}}) \cdot h_{\text{CdPbS}} \cdot \Delta T}{(1 - \nu_{\text{CdPbS}}) \cdot (3h_{\text{подл.}} - 4h_{\text{CdPbS}})},$$

где E_{CdPbS} – модуль Юнга для твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$; $\alpha_{\text{подл.}}$, α_{CdPbS} – температурные коэффициенты расширения подложки и пленки; ΔT – разность температур; ν_{CdPbS} – коэффициент Пуассона пленки; $h_{\text{подл.}}$, h_{CdPbS} – толщины подложки и пленки, соответственно, при условии $h_{\text{подл.}} \gg h_{\text{CdPbS}}$.

Таблица 1 – Механические напряжения $\sigma_{\Delta\alpha}$ в структуре «пленка твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ – подложка»

| Тип подложки | Предметное стекло | Ситалл | Кремний |
|--|--|--|--|
| Состав твердого раствора | $\text{Cd}_{0.099}\text{Pb}_{0.901}\text{S}$ | $\text{Cd}_{0.069}\text{Pb}_{0.931}\text{S}$ | $\text{Cd}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S}$ |
| Механические напряжения, кН/м ² | -20.26 | -57.58 | -85.47 |

Из таблицы 1 видно, что значения механических напряжений имеют отрицательный знак, означающий, что пленки твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, осажденные на различные подложки, подвергаются механическим напряжениям сжатия.

Библиографический список

1. Шугуров А.Р. Механизмы периодической деформации системы «пленка – подложка» под действием сжимающих напряжений / А. Р. Шугуров, А. В. Панин // Физическая мезомеханика. – 2009. – Т.12. – № 3. – С.23–32.
2. Касимов Ф.Д. Расчет упругих механических напряжений в неоднородных полупроводниковых структурах / Ф. Д. Касимов, А. Э. Лютфалибекова // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2002. – № 2. – С. 13–14.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-48-660041p_a

PR-102

ОБНАРУЖЕНИЕ НИТРОСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ ПРИ ПОМОЩИ ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

И. С. Ковалев¹, Л. К. Садиева^{1,2}, О. С. Тания^{1,2}, Д. С. Копчук^{1,2}, Г. В. Зырянов^{1,2},
В. Н. Чарушин^{1,2}, О. Н. Чупахин^{1,2}, М. В. Цуркан³

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН,
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22;

³Институт исследований полимеров им. Лейбница в Дрездене,
01069, Германия, г. Дрезден, ул. Хое, 6.

E-mail: l.k.sadieva@urfu.ru

Полиароматические флуоресцентные хемосенсоры эффективно зарекомендовали себя для обнаружения различных аналитов благодаря доступности, простоте использования, скорости, а также мобильности.

Для флуоресцентного обнаружения нитроароматических взрывчатых веществ нами были синтезированы полиароматические сенсоры **1-2** [1,2] (**Рис. 1а**), было проведено их флуориметрическое титрование раствором 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) в водном ДМСО. В результате были получены значения констант Штерна – Фольмера, достигающие $1,40 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ и $4,67 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ для сенсоров **1** и **2** соответственно (рис. 1б-с).

Визуализация тушения эмиссии флуорофоров была осуществлена путем последовательной фотографической съемки виал с растворами сенсоров **1-2** после каждого добавления аликвот тушителя (тринитротолуола) (рис. 2).

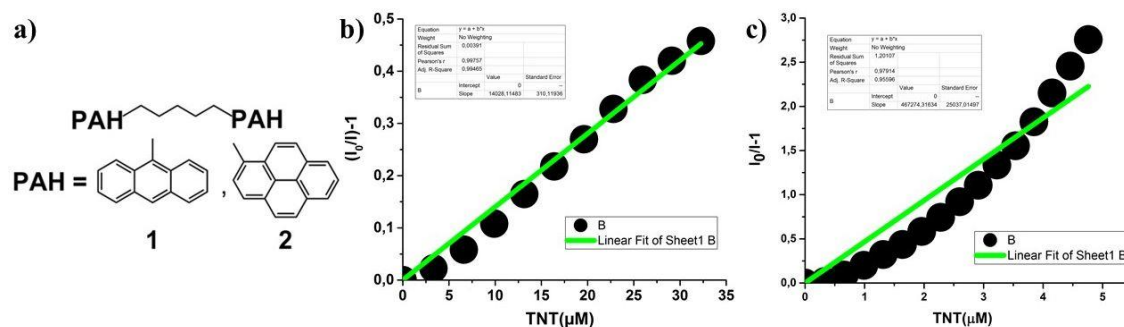


Рисунок 1. а) Структуры хемосенсоров **1-2**; б) – график тушения сенсора **1**; с) – график тушения сенсора **2**.

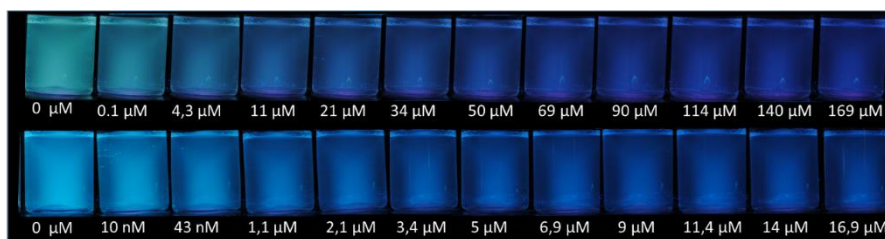


Рисунок 2. Тушение хемосенсоров **1** (верхний ряд) и **2** (нижний ряд) в условиях УФ-облучения ($\lambda = 365 \text{ nm}$) в присутствии ТНТ.

Библиографический список

- Ikeda T. et al. (1990). *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 4650–4656.
- K. Zachariasse et al. (1976). *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 101, 267–276

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ № 19-33-90155.

(ФТОР)ОКСАДИАЗОЛЫ: СИНТЕЗ И ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Н. В. Словеснова^{1,2}, О. С. Тания^{1,3}, И. С. Ковалев¹, Э. В. Носова^{1,3}, Д. С. Копчук^{1,3},
Г. В. Зырянов^{1,3}, В. Н. Чарушин^{1,3}, О. Н. Чупахин^{1,3}**

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;

²Уральский государственный медицинский университет,
620028, Россия, г. Екатеринбург, ул. Репина, 3.

³Институт органического синтеза им И. Я. Постовского, УрО РАН,
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22 / Академическая, 20

E-mail: saarge@mail.ru

1,4-Бис(5-фенилоксазол-2-ил) бензол (РОРОР)¹ является распространенным флуорофором и сцинтиллятором. Интерес также представляют азааналоги и замещенные производные РОРОР. В рамках данной работы нами были синтезированы аналоги аза-РОРОР, 1,3,4-оксадиазолы **1-2**, конденсацией соответствующих бис(гет)арилгидразидов, полученных взаимодействием хлорангидридов бензойной и 2,4-дифторбензойной кислот и изониазида по известной методике².

Вещества представляют интерес как потенциальные push-pull флуорофоры, вследствие чего нами были изучены их фотофизические свойства. В спектре поглощения фторированного флуорофора **1** наблюдается bathochromный сдвиг около 40 нм относительно аналогичного спектра **2**, а также присутствуют два максимума поглощения – 242 и 310 нм с дополнительным пиком 288 нм. Наряду с этим у флуорофора **1** наблюдалась фосфоресценция со временем жизни 9 мс (при 293 К) и 325 мс (при 77 К), при этом собственная флуоресценция соединения была достаточно слабой (0,35%) (рис. 1).

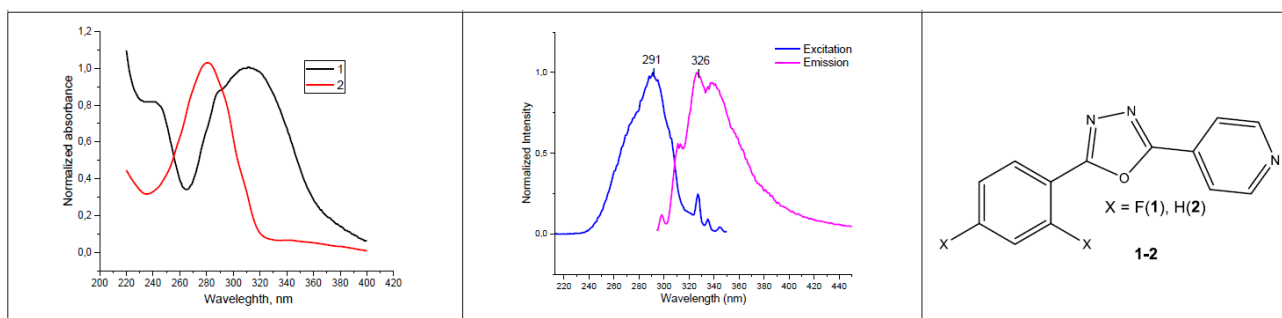


Рисунок 1 – Спектры поглощения флуорофоров **1-2** (слева); спектры возбуждения и флуоресценции флуорофора **1** (в центре); структуры флуорофоров **1-2** (справа).

Подобную разницу во времени жизни возбужденного состояния при комнатной температуре и в жидком азоте можно объяснить т. н. вынужденной фосфоресценцией и метастабильностью триплетного состояния. Согласно данным литературы, способность перехода соединения в триплетное возбужденное состояние обуславливает возможность проявления фотодинамической активности таким соединением³. Следовательно, для флуорофора **1** можно ожидать появления фотодинамической активности, что может быть использовано в химиотерапии новообразований клеток.

Библиографический список

1. Hayes F. N., Rogers B. S., Ott D. G. (1955). 2,5-Diaryloxazoles and 2,5-diaryl-1,3,4-oxadiazoles. *J Am Chem Soc*, 77, pp. 1850–1852
2. Shah P. et al. (2018). Synthesis of C-2 and C-3 substituted quinolines and their evaluation as anti-HIV-1 agents. *Bioorganic chemistry*. Vol. 80, pp. 591–601.
3. Dharmaratne P. et al. (2020). Contemporary approaches and future perspectives of antibacterial photodynamic therapy (aPDT) against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* (MRSA): A systematic review. *European Journal of Medicinal Chemistry*. P. 112341.

PR-104

**НОВЫЕ ПРЕ-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ
БИОВИЗУАЛИЗАЦИИ НА ОСНОВЕ ТЕМПО-ЗАМЕЩЕННЫХ
2,2'-БИПИРИДИНОВ**

А. П. Криночкин^{a,b*}, В. А. Платонов^a, Д. С. Копчук^{a,b}, С. Сантра^a, О. С. Тания^{a,b}, И. С. Ковалев^a, Г. В. Зырянов^{a,b}, О. Н. Чупахин^{a,b}

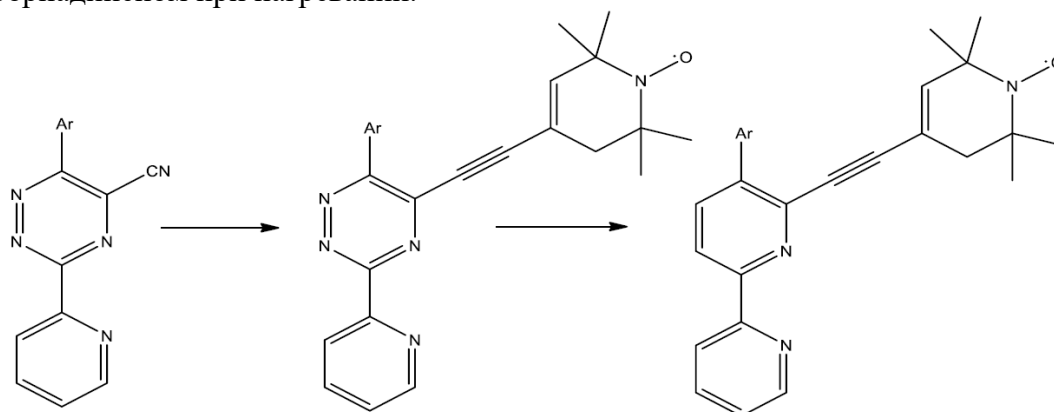
^a Уральский федеральный университет, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19,

^b Институт органического синтеза, Уральское отделение Российской академии наук, 620041, Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 3

E-mail: dkorchuk@mail.ru

Органические нитроксильные радикалы являются наиболее типичными радикальными зондами в экспериментах по ЭПР и спиновыми метками для МРТ [1]. Существует множество методов как синтеза нитроксильных радикалов, так и их включения в (био)макромолекулы [2]. Кроме того, достаточно перспективным является создание так называемых префлуоресцентных меток для биовизуализации путем введения нитроксильных меток в различные флуорофоров [3].

С целью создания таких меток нами были получены производные 2,2'-бипиридиновых флуорофоров, замещенные по положению C5 фрагментами ТЕМПО. Для этого нами использовался двухстадийный процесс, включающий реакцию ипсо-замещения 5-цианогруппы в 1,2,4-триазилах под действием литиевой соли 4-этинил-ТЕМПО, с последующей реакцией Дильса – Альдера с обратными электронными требованиями между ТЕМПО-замещенным 1,2,4-триазином и 2,5-норборнадиеном при нагревании.



Строение полученных соединений доказано данными масс-спектрометрии (электроспрей) и элементного анализа.

Библиографический список

1. Haugland M. M. /Advances in the synthesis of nitroxide radicals for use in biomolecule spin labelling [Текст] / M. M. Haugland, J. E. Lovett, E. A. Anderson // Chem. Soc. Rev. – 2018. – Vol. 47. – p. 668–680.
2. Hansen K.-A. / Nitroxide radical polymers – a versatile material class for high-tech applications [Текст] / K.-A. Hansen, J. P. Blinco // Polym. Chem. – 2018. – Vol. 9. – p. 1479–1516.
3. Likhtenshtein, G.I. Fluorophore–Nitroxide (Profluorescent Nitroxide) Probes [Текст] /G.I. Likhtenshtein // Nitroxides. – Springer. – 2020. – Vol 292.– https://doi.org/10.1007/978-3-030-34822-9_6 (2020).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Грант № 075-15-2020-777.

PR-105

**STUDY OF THE TARGET EFFICIENCY AND TOXICITY
OF THE INSECTICIDE WITH NEW PREPARATIVE FORM****A. V. Tretiakov^{a, 1,2}, S. B. Yaroshuk², V. F. Markov^{1,4}, I. S. Kovalev³**

¹ Chair of physical and colloid chemistry. Institute of Chemical Engineering. Ural Federal University, 19 Mira St, Yekaterinburg, Russia, 620002.

² GET Biotechnology, of. 508, 45e Vilonova St, Yekaterinburg, Russia, 620062, P.O.Box 31.

³ Chair of organic and biomolecular chemistry. Institute of Chemical Engineering. Ural Federal University, 19 Mira St, Yekaterinburg, Russia, 620002.

⁴ Chair of fire safety in construction, Department of scientific research, Ural Institute of State Fire Service of EMERCOM, Russia, 22 Mira St, Yekaterinburg, Russia, 620022.

^{a)} Corresponding author: tretyakoff_93@mail.ru

Abstract. We studied the efficiency and toxicity of new insecticide "GET Dry" (active ingredients of alpha-cypermethrin and imidacloprid). The target efficiency as acute and residual impact was studied, when agent was applied against the tropic and bed bugs (*Cimex hemipterus*), German cockroach (*Blatella germanica*), false stable flies (*Musca domestica*) and larvae of the leather beetles (*Attagenus smirnovi*). The agent demonstrated strong acute effect (about 100%), when applied against the cockroaches, bugs and flies. Moreover, the agent demonstrates the residual impact on the cockroaches, flies, fleas during 45 days, and on the bugs during 30 days. The slight insecticidal activity was observed, when the agent was applied against the larvae. We studied toxicity of the agent – DL₅₀, when swallowed (moderately hazardous substances, class III) and when applied to the skin (low-hazard substance, class IV), as well as we studied its inhalation hazard according to its volatility 20°C, irritant action, when applied to the skin (slight) and eye irritation (moderate). Sensibilizing action was not observed.

References

1. S.B. Yaroshuk, A.V. Tretiakov, RU Patent No. 2733659 (Oct 6 2020).
2. San Juan MRF, Cortelezzi A, Alborno CB et al. Ecotoxicology and environmental safety toxicity of pyrethroid cypermethrin on the freshwater snail *Chilina parhappii*: Lethal and sublethal effects. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 196, 110565. 2020; DOI:10.1016/j.ecoenv.2020.110565.
3. Gharaei A, Karimi M, Harijani JM et al. Population growth of *Brachionus calyciflorus* affected by deltamethrin and imidacloprid insecticides. *Iranian Journal of Fisheries Sciences*. 19, 2, 588-601. 2020. DOI:10.22092/ijfs.2018.117180
4. Tabasian H, Ravan S, Bandani AR et al. The effect of esterase activity in resistance of *Aphis gossypii* to selective insecticides. *Journal of Food Agriculture & Environment*. 8, 3-4, 1108-1112. Jul-Oct 2010.
5. D. Chaolin, L. Gosin, China patent No. 102746191 A (24 Oct 2012).
6. J.I. Hodacova, M.I. Tichy, V.R. Kral et al, Czechoslovakia patent No. 265008 B1 (Sep 12 1989).
7. H. Chen, C. Chzhan, G. Syaohuej, China patent No.101233843A (Feb 29 2008).
8. N.Wing, International Patent No 2017/098356 A1 (Jun 15 2017).
9. V.M. Pivovarov Soviet Union patent No 131040 A1. (Jan 27 1950).
10. N. Menke, D. Shtannek, A. Turberg et al, R.F. Patent No 2350079 C2 (Jan 5 2004).
11. Chan-Cheng M., Cambronero-Heinrichs J. C., Masis-Mora M., Rodrigues-Rodrigues C.E. Ecotoxicological test based on inhibition of fungal laccase activity: Application to agrochemicals and the monitoring of pesticide degradation processes. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2020; DOI:195 10.1016/j.ecoenv.2020.110419.
12. V.P. Dremova Urban entomology. Harmful arthropods in urban environments Yekaterinburg. 2005 Nauka-Service, p. 278.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant # 20-48-660041 p_a)

БЕНЗИМИДАЗО-2-АЗАПУРИНЫ – НОВЫЕ КОНВЕРГЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ

В. В. Федотов^{1*}, Е. Н. Уломский¹, В. Л. Русинов¹¹Химико-технологический институт, ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», 620002, Россия, г. Екатеринбург, Мира, 19

E-mail: *victor0493@mail.ru

Синтез и изучение свойств азотсодержащих гетероциклических соединений традиционно является одним из динамически развивающихся направлений современной органической химии. Наиболее актуальными гетероциклами, привлекающими внимание исследователей, являются имидазолы, бензимидазолы, 1,2,3-триазолы и пиримидины. С этой точки зрения, перспективным представляется создание конвергентных систем, объединяющих в своем составе несколько актуальных скаффолдов. К таким системам можно отнести бенз[4,5]имидазо[1,2-*a*][1,2,3]триазоло[4,5-*e*]пиримидины (бензимидазо-2-азапурины), которые включают в свой состав бензимидазольный, пиримидиновый и триазольный фрагменты. Кроме того, принятые к разработке структуры являются изомерами природных пуриновых оснований, что дополнительно обуславливает их актуальность.

Нами разработана синтетическая стратегия получения бенз[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидин-4-аминов (**3**) путем конденсации производных 2-аминобензимидазолов **1** с 2-[2-(4-*R*-фенил)гидразинилиден]-3-оксо-пропионитрилом (**2**). Последующая окислительная циклоконденсация бенз[4,5]имидазо[1,2-*a*]пиримидин-4-аминов **3** позволяет получать не встречающиеся в литературе производные бензимидазо-2-азапуринов **4** с хорошими выходами (80–85%) (схема 1).

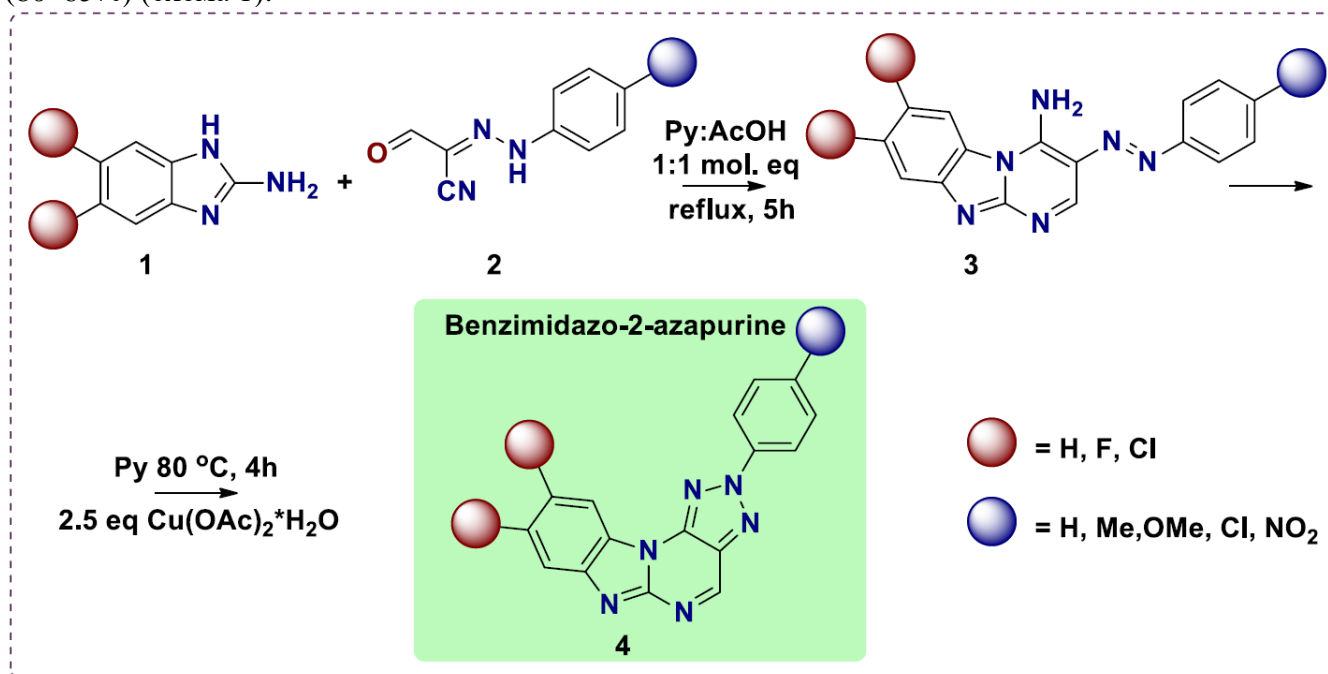


Схема 1

Таким образом, разработан удобный и простой метод синтеза бензимидазо-2-азапуринов. Синтетическая стратегия позволяет широко варьировать заместители в бензимидазольном и 2-арильном фрагменте, позволяя создавать новые конвергентные системы, содержащие актуальные скаффолды.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОНООБМЕННОЙ МЕТОДИКИ ДЛЯ СИНТЕЗА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Н. А. Чуфарова¹, Л. Н. Маскаева¹

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

E-mail: natal-ku8@yandex.ru

Тематика исследований процесса ионного обмена для направленного синтеза твердых растворов замещения на основе халькогенидов металлов на кафедре физической и коллоидной химии Уральского федерального университета существует уже более десяти лет. Такой интерес она привлекла к себе после первых попыток целенаправленного синтеза твердых растворов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ путем выдерживания тонкой пленки $PbSe$ в комплексном растворе $SnCl_2$, при этом в ходе работы автору удалось получить твердые растворы в системе $PbSe - SnSe$ в виде тонких пленок с уровнем замещения до 31,6 ат% [1], что не имеет аналогов. Столь значительные успехи послужили отправной точкой для развития целого научного направления, впоследствии получившего название метода ионообменной трансформации, или ионообменного замещения. Он был успешно апробирован при получении твердых растворов на межфазных границах $PbSe_{ТВ}/Hg^{2+}_{р-р}$, $PbS_{ТВ}/Ag^{+}_{р-р}$, $PbS_{ТВ}/Sn^{2+}_{р-р}$, $CdS_{ТВ}/Pb^{2+}_{р-р}$, $PbS_{ТВ}/Cd^{2+}_{р-р}$. Технологию получения твердых растворов замещения методом ионообменной трансформации можно считать сложившимся универсальным методом [2, 3], важнейшими преимуществами которого, открывающими широкие перспективы его эффективного использования в различных объектах, являются проведение ионообменных процессов при низких температурах и атмосферном давлении, низкая стоимость и доступность технологического оборудования, простота технологических операций и возможность создания на основе ионообменных структур перспективных материалов микроэлектроники и высокоэффективных интегрально-оптических устройств – планарных линз, поляризаторов, модуляторов, дефлекторов, интерферометров, спектроанализаторов, твердотельных лазеров и различных нелинейно-оптических элементов.

Поэтому разработка научно обоснованной технологии ионообменной трансформации как метода направленного синтеза твердых растворов халькогенидов металлов является актуальной задачей. Кроме того, ионный обмен может дать важную научную информацию о фундаментальных свойствах полупроводниковых соединений и с успехом использоваться как эффективный метод исследования свойств материалов, в частности, коэффициента диффузии обменивающихся ионов, а также применяться в приложении к новым объектам от тонких пленок до квантовых точек.

Библиографический список

1. Smirnova Z. I. Incubation of $PbSe$ Thin Films in a Tin(II) Salt Aqueous Solution: Modification and Ion-Exchange Reactions / Z. I. Smirnova, L. N. Maskaeva, V. F. Markov et al. // J. Mater. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 31, Iss. 8. – P. 790–797.
2. Маскаева Л. Н. Синтез твердых растворов $Hg_xPb_{1-x}Se$ ионообменным замещением / Л. Н. Маскаева, Е. А. Дубинина, Х. Н. Мухамедзянов и др. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 27. – № 15. – С. 65–70.
3. Forostyanaya N. A. Formation of solid solutions via solid-state lead diffusion in chemically deposited CdS films / N. A. Forostyanaya, L. N. Maskaeva, Z. I. Smirnova et al. // Thin Solid Films. – 2018. – V. 657. – P. 101–109.

Работа поддержана грантом РФФИ 20-48-660041p_a.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project # 20-33-70079.

PR-108

СОРБЦИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ПОРАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ АНОДИРОВАНИИ АЛЮМИНИЯ В ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЕ

**И. А. Врублевский¹, К. В. Чернякова², Е. Н. Муратова³, С. С. Налимова³,
В. А. Мошников³**

¹Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013, Республика Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 6;

²Государственный научный институт Центр физических наук и технологий,
LT-02300, Литва, Вильнюс, пр. Саванорю, 231;

³Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет ЛЭТИ
им. В. И. Ульянова (Ленина), 197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5.
E-mail: SokolovaEkNik@yandex.ru

Согласно многочисленным данным исследований анодный оксид алюминия (АОА) представляет собой смесь гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$, оксигидроксида алюминия AlOON , гидратированного оксида алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0...3}$ и анионов электролита и (или) продуктов их окисления, встроенных из раствора. Эти данные свидетельствуют о том, что вода в процессе анодирования может сорбироваться на поверхности, заполнять поры, встраиваться в структуру АОА, также может иметь место хемосорбция гидроксильных групп. При нагревании анодного Al_2O_3 , полученного в щавелевой кислоте, даже при невысоких (около 473 К) температурах возможно декарбоксилирование. В то же время концентрация углерода в пленках АОА остается равной ~ 2,5% вплоть до 1103 К. Таким образом, можно считать, что в результате термообработки из образцов удаляется преимущественно вода.

Целью данной работы было установить с помощью ТГ-исследований взаимосвязь условий электрохимического окисления алюминия со структурой и составом АОА.

В экспериментах использовалась алюминиевая фольга чистотой 99,999% и толщиной 10 мкм (Alfa Aesar). Алюминиевые полоски, вырезанные из этой фольги, анодировались с двух сторон в 0,3 М водном растворе щавелевой кислоты в диапазоне напряжений 20–40 В до полного окисления алюминия. Этот момент соответствовал получению прозрачной пленки. Во время анодирования электролит интенсивно перемешивали, и его температура поддерживалась постоянной при $(18,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$. Термогравиметрический анализатор TGA 7 Perkin-Elmer был использован для термогравиметрического анализа (ТГ). Свежеанодированный оксид алюминия нагревали от 30 до 850°C (ТГА) со скоростью нагрева $10^\circ\text{C} / \text{мин}$ в атмосфере азота со скоростью потока газа 20 мл / мин. В качестве эталонного материала использовался $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Результаты термогравиметрического анализа показали, что напряжение анодирования алюминия влияет на количество молекул воды, сорбируемых Al_2O_3 в процессе анодного роста. Чем выше напряжение анодирования, тем меньше потеря массы образцами АОА во время отжига. Адсорбция молекул воды на поверхности АОА объясняется наличием поверхностного заряда, который исчезает после отжига при 473–573 К. При низких напряжениях анодирования потенциал поверхности АОА отрицательный из-за захвата электронов электронными ловушками. Увеличение количества адсорбированной воды при повышении напряжения анодирования с 20 до 40 В свидетельствует об уменьшении плотности поверхностного заряда. С увеличением напряжения анодирования отрицательный заряд уменьшается, и потенциал поверхности на определенном этапе переходит в положительную область.

PR-109

**ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МЕМБРАН
НАНОПОРИСТОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,
СФОРМИРОВАННЫХ В РАСТВОРАХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

И. А. Врублевский¹, К. В. Чернякова², Е. Н. Муратова³, Ю. М. Спивак³, В. А. Мошников³

¹*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013, Республика Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 6;*

²*Государственный научный институт Центр физических наук и технологий,
LT-02300, Литва, Вильнюс, пр. Саванорю, 231;*

³*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет ЛЭТИ
им. В. И. Ульянова (Ленина), 197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5.
E-mail: SokolovaEkNik@yandex.ru*

Природа и механизм фотолюминесценции (ФЛ) анодного оксида алюминия (АОА), полученного в различных электролитах, являются предметом многолетних дискуссий. Установлено, что АОА, полученный в растворах органических кислот, обладает ФЛ в интервале длин волн 300–600 нм при возбуждении 250–470 нм, в то же время АОА, сформированный в растворе серной кислоты, ФЛ в указанной области не обладает. Существенное влияние на интенсивность свечения АОА оказывает отжиг – наибольшее свечение появляется после обработки оксида при 773–873 К. В настоящее время существует несколько мнений о происхождении ФЛ АОА. Одно из них основано на том, что ФЛ связана с адсорбцией молекул воды на активных центрах (дефектах) на поверхности пленки АОА.

В связи с этим представляется целесообразным установить закономерности формирования мембран нанопористого АОА в водных растворах карбоновых кислот при низких напряжениях анодирования и изучить их морфологию и оптические свойства

В экспериментах использовали алюминиевую фольгу (99,99% чистоты) толщиной 25 и 100 мкм (AlfaAesar). Исходные образцы обезжиривали и затем в двухэлектродной стеклянной ячейке проводили двухстороннее анодирование в гальвано- или потенциостатическом режиме (в зависимости от электролита) при постоянной температуре ($291,0 \pm 0,1$) К в электролитах на основе винной и щавелевой кислот. Спектры свечения и возбуждения люминесценции мембран нанопористого АОА записывали при комнатной температуре на флуоресцентном спектрофотометре LS 50 (PerkinElmer) в области длин волн 300–600 нм в диапазоне длин волн возбуждения 300–400 нм с точностью 1 нм. В качестве источника возбуждения люминесценции использовали Хе-лампу, работающую в импульсном режиме и генерирующую импульсы продолжительностью 10000 нс каждые 0,016 с. Спектры затухания ФЛ наноструктурированных мембран из углеродсодержащего АОА регистрировали с помощью лазерной системы FlouroCube NL (Jobin Yvon IBH), снабженной счетчиком фотонов с корреляцией по времени. В качестве источника возбуждения использовали NanoLED–370 (частота повторения импульса составляла 1 МГц) в комбинации с высокочастотным фильтром ($\lambda = 450$ нм) для детектирования излучения.

В результате исследований установлено, что мембраны нанопористого оксида алюминия, полученные в растворах карбоновых кислот, обладают фотолюминесценцией (длина волны возбуждения 330 нм) в области длин волн 350–600 нм с максимумом при 460 нм. С помощью спектров ФЛ с временным разрешением показано, что в наноструктурированных мембранах из углеродсодержащего АОА существуют два центра ФЛ с максимумами при 440 и 490 нм и временами жизни соответственно 0,2 и 4,0 нс. Показано, что, пик ФЛ при 440 нм можно соотнести со свечением COO^- -ионов, а пик при 490 нм – с ФЛ дефектов в частично окисленном аморфном углероде (например, атомов углерода в sp^2 -валентном состоянии).

PR-110

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ 2-ЭТИЛТИО-6-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛО-[5,1-с]-1,2,4-ТРИАЗИН-7-ОНА

А. Н. Цмокалюк¹, А. В. Ивойлова¹, А. В. Иванова¹, А. Н. Козицина¹, В. Л. Русинов^{1,2}

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, 20/22.
E-mail: atsmok@mail.ru

Биологическая активность противовирусных препаратов, содержащих нитрогруппу, связана с окислительно-восстановительными превращениями и образованием в процессе восстановления ароматических нитросоединений свободных анион-радикалов. Одним из возможных механизмов действия может являться вовлечение этих частиц радикальной природы в процесс репликации вируса¹. Новым синтезированным соединением, которое показало высокие результаты противовирусной активности, является натриевая соль 2-этилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло-[5,1-с]-1,2,4-триазин-7-она, дигидрат (рис. 1).

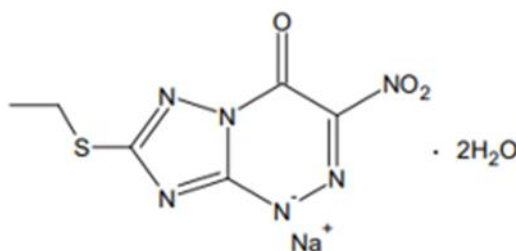


Рисунок 1 – Структурная формула натриевой соли 2-этилтио-6-нитро-1,2,4-триазоло-[5,1-с]-1,2,4-триазин-7-она, дигидрата

В работе исследовались восстановительные свойства синтезированного соединения. Был определен потенциал электрохимического восстановления в растворе Бриттона – Робинса при различных рН в диапазоне температур от 25 до 70 градусов Цельсия, а также в апротонной среде. Методом ЭПР-спектроскопии зарегистрировано значительное увеличение числа парамагнитных центров при потенциале электровосстановления соединения с использованием спинового зонда в растворе ДМСО². Полученная зависимость количества парамагнитных центров от времени накопления при потенциале восстановления аппроксимируется прямой с коэффициентом достоверности, близком к 1. Экспериментальный ЭПР-спектр аддукта ловушки ДМПО и продуктов восстановления соединения сходен со структурой рассчитанного ТФП методом ЭПР-спектра аддукта ловушки и анион радикала исследуемого соединения, что позволяет сделать предположение о возможном появлении анион-радикала соединения в процессе восстановления соединения.

Библиографический список

1. Wardman P. (1985) Some reactions and properties of nitro radical-anions important in biology and medicine. *Environmental Health Perspectives*. Vol. 64, pp. 309–320.
2. Detection and characterization of cyclic hydroxylamine adducts by mass spectrometry / A. Reis, Maria R. M. Domingues, Francisco M. L. Amado // *Free Radical Research*. – 2008. Vol. 42(5). – pp. 481–491.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, № 19-29-08015 мк.

PR-111

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ И РАСЧЕТНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТОКСАЗОЛИЛ-1-СУЛЬФОКИСЛОТЫ

**А. Н. Цмокалюк¹, Н. В. Словеснова^{1,3}, И. С. Ковалев^{1,2}, А. Ю. Петров³,
Г. В. Зырянов^{1,2}**

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19;

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского, УрО РАН, 620990, Россия,
г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской /Академическая, 20/22;

³Уральский государственный медицинский университет Минздрава России, г. Екатеринбург,
620028, Россия, ул. Репина, 3.

E-mail: atsmok@mail.ru

Флуоресцентные соединения – перспективные фотодинамические агенты для создания новых биологически активных соединений фотодинамической терапии, сочетания неактивного и нетоксичного вещества и воздействия света, придающего соединению селективную токсичность¹. На рисунке 1 представлена структурная схема изученного соединения.

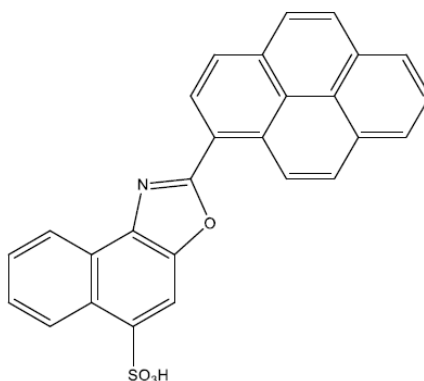


Рисунок 5 – Структурная формула изученного вещества.

Для моделирования спектров поглощения были проведены квантово-химические расчеты методом теории функционала плотности методом B3LYP в базисном наборе def2-TZVP. Рассчитано энергетическое положение трех низших свободных и трех высших занятых МО. Экспериментально зарегистрированные максимумы линий поглощения соответствуют переходам ВЗМО и на следующую за НСМО и переходу с ВЗМО-2 на НСМО+1. Необходимо отметить, что электронная плотность на ВЗМО находится преимущественно на сульфогруппе, в то время как НСМО и НСМО+1 преимущественно локализована на атомах пиренового радикала.

Для обнаружения возникновения парамагнитных центров при облучении УФ-светом вещества использовался спиновый зонд. Была показана линейная регрессия между временем облучения соединения и количеством образующихся парамагнитных центров с коэффициентом аппроксимации 0,997. Также на ЭПР-спектрометре был зарегистрирован аддукт ловушки ДМРО и радикала, возникающего при облучении. Структура ЭПР спектра аддукта свидетельствует о наличии в смеси ДМРО-ОН аддукта, что указывает на появление гидроксид-радикалов при облучении исследуемого вещества ультрафиолетом.

Библиографический список

1. Donnelly R. F., McCarron P. A., Tunney M. M. Antifungal photodynamic therapy // Microbiol. Res. 2008. Vol. 163, № 1. P. 1–12.

PR-112

REACTIONS OF 1,2,4-TRIAZINES WITH 4,5-DIMETHYL-1,2-DEHYDROBENZENE

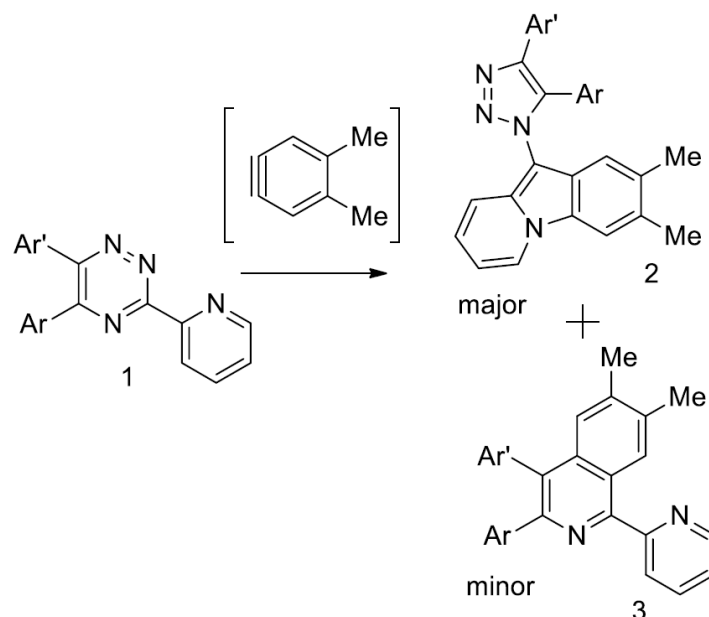
**G. V. Zyryanov,^{a,b} D. S. Kopchuk,^{a,b} I. S. Kovalev,^a A. P. Krinochkin,^a I. L. Nikonov,^{a,b}
S. Gundala,^a M. R. Guda,^b R. Aluru,^a O. N. Chupakhin^{a,b}**

^a*Department of Organic and Biomolecular Chemistry, Chemical Engineering Institute,
Ural Federal University, 19 Mira St, 620002, Yekaterinburg, Russian Federation.*

E-mail: gvzyryanov@gmail.com

^b*I. Ya. Postovskiy Institute of Organic Synthesis, Ural Division of the Russian Academy of Sciences, 22
S. Kovalevskoy St, 620219 Yekaterinburg, Russian Federation.*

Abstract. Arynes are known intermediates in reactions with azaheterocycles. However, the reactions of first ones with 1,2,4-triazines are not well studied so far. In continuation of our studies on interactions of 3,5-substituted-1,2,4-triazines with aryne we wish to report herein our results observed in reactions of these heterocycles with 4,5-dimethyl-1,2-dehydrobenzene. This dimethyl-aryne was generated *in situ* from the corresponding anthranilic acid as precursor by the reaction with *iso*-Amyl-ONO in 1,4-dioxane and the following reaction with 5,6-diaryl-3-(pyridyl-2)-1,2,4-triazines **1** in refluxed toluene for 2 hours. In all the cases the reaction afforded the domino-products, namely pyrido[1,2-*a*]indoles **2**, as major products, while the “classical” ID Diels-Alder products, such as *iso*-quinolines **3**, were obtained only in trace amounts.



In conclusion, new aryne derivative, 4,5-dimethyl-1,2-dehydrobenzene, was investigated in the reactions with 1,2,4-arynes. Similarly to our previous results the reaction afforded the domino-products, pyrido[1,2-*a*]indoles, as major ones. The structure of the obtained products were confirmed by NMR-spectroscopy, MS-spectrometry and elemental analysis.

This work was supported by Russian Science Foundation (Grant # 18-13-00365) and Russian Foundation for Basic Researches (Grant # 19-53-55002).

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НОВЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКИ ДТТА И 5-АРИЛ-2,2'-БИПИРИДИНА

А. П. Криночкин^{a,b,*}, Д. С. Копчук^{a,b}, Г. А. Ким^b, Я. К. Штайц^a, Е. С. Старновская^{a,b}, М. И. Савчук^{a,b}, Г. В. Зырянов^{a,b}, О. Н. Чупахин^{a,b}, В. Н. Чарушин^{a,b}

^aУральский федеральный университет, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19,

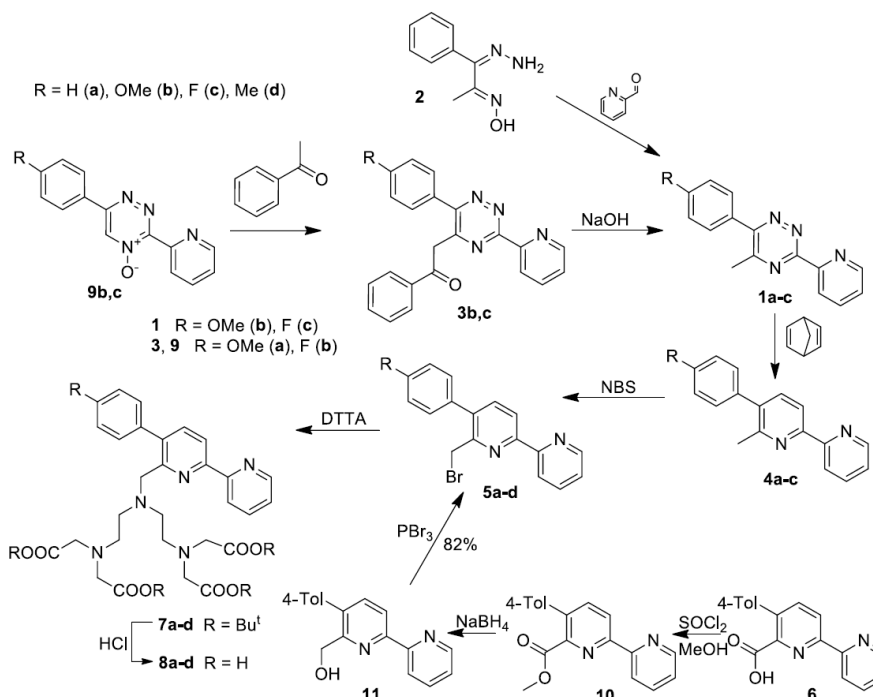
^bИнститут органического синтеза УрО РАН,

620990, Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ Академическая, 22/20,

E-mail: yapet89@mail.ru

2,2'-Бипиридины являются наиболее часто используемыми лигандами в координационной и супрамолекулярной химии. Введение остатка ДТТА в состав данных соединений сообщает им возможность выступать в роли лигандов для катионов лантанидов.

В настоящей работе исследована возможность использования 5-арил-2,2'-бипиридинов, имеющих в положении С6 остаток ДТТА в качестве лигандов для получения на их основе люминесцентных лантанидных комплексов. Для синтеза промежуточных метилтриазинов **1** были использованы как прямая циклизация гидразона изонитрозопропиофенона **2** с пиридин-2-карбальдегидом, так и щелочной гидролиз 5-фенацилзамещенных 1,2,4-триазинов **3**, полученных по методу S_N^H . Их трансформация в пиридины **4** реакцией *aza*-Дильса-Альдера с 2,5-норборнадиеном и последующее свободнорадикальное бромирование позволило получить бромметильные производные **5**. Альтернативный путь к ним состоит в этерификации 2,2'-бипиридин-6-карбоновой кислоты **6** с последующей модификацией сложноэфирной группы. Их взаимодействие с эфиром ДТТА приводит к тетраэфирам **7**, кислотный гидролиз которых позволяет получить искомые лиганды **8**. Их комплексы с Eu^{3+} показали приемлемые квантовые выходы люминесценции (до 12,8%) и хорошую водорастворимость, что открывает широкие возможности по их дальнейшему практическому применению.



Структура конечных соединений была доказана с использованием масс-спектрометрии и элементного анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (грант № 18-73-10119) и РФФИ (грант №19-33-90155).

PR-114

ЭФФЕКТИВНЫЙ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К 1,2,4-ТРИАЗИНАМ, ИМЕЮЩИМ В ПОЛОЖЕНИИ С5 ОСТАТОК 3-АМИНО-2-МЕТОКСИКАРБОНИЛТИОФЕНА

**А. П. Криночкин^{a,b}, М. Р. Гуда^a, Д. С. Копчук^{a,b}, С. С. Рыбакова^a, Г. В. Зырянов^{a,b},
В. Л. Русинов^{a,b}, О. Н. Чупахин^{a,b}**

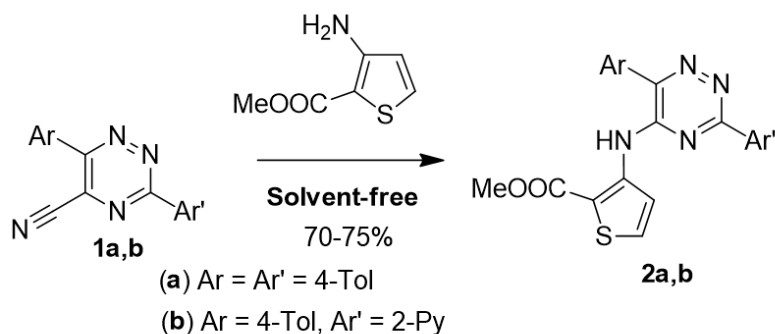
^aУральский федеральный университет, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19,

^bИнститут органического синтеза УрО РАН,

620990, Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/ Академическая, 22/20,

E-mail: dkopchuk@mail.ru

Производные 1,2,4-триазинов, имеющих в положении С5 фрагмент аминотиофена, представляют интерес своими потенциальными прикладными свойствами, в частности, биологической активностью; координационными и фотофизическими свойствами и т. д. В данной работе предложен удобный синтетический подход к таким соединениям с применением реакций, реализуемых без использования растворителя.



Синтез выполнен в результате *in situ*-замещения цианогруппы в составе 1,2,4-триазин-5-карбонитрилов **1** [1] в условиях отсутствия растворителя, как нами ранее было предложено для получения 1,2,4-триазинов, имеющих остатки ароматических аминов [2]. Выходы соединений **2** составляют 70–75%. Их строение доказано на основании данных ЯМР ¹H-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Библиографический список

1. Kozhevnikov, D.N., Kozhevnikov, V.N., Kovalev, I.S., Rusinov, V.L., Chupakhin, O.N., Aleksandrov, G.G. (2002), *Russ. J. Org. Chem.*, 38, 744.
2. Kopchuk, D.S., Krinochkin, A.P., Starnovskaya, E.S., Shtaitz, Y.K., Khasanov, A.F., Taniya, O.S., Santra, S., Zyryanov, G.V., Majee, A., Rusinov, V.L., Chupakhin, O.N. (2018) *Chemistry Select*, 3, 4141.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (грант № 18-73-10119).

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ ГАДОЛИНИЯ(III) НА ОСНОВЕ 5'-АРИЛ-2,2'-БИПИРИДИНА С ОСТАТКОМ ДТТА В ПОЛОЖЕНИИ С6'

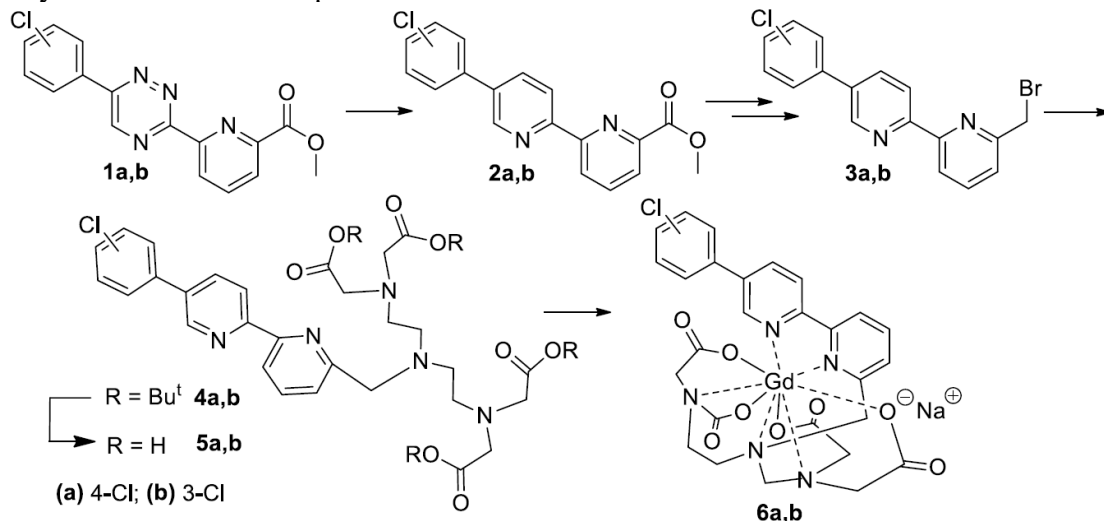
А. П. Криночкин^{a,b}, Д. С. Копчук^{a,b}, Я. К. Штайц^a, Е. С. Старновская^a, М. И. Савчук^{a,b}, Г. В. Зырянов^{a,b}, О. Н. Чупахин^{a,b}, В. Н. Чарушин^{a,b}

^a Уральский федеральный университет, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19,

^b Институт органического синтеза УрО РАН,
620990, Россия Екатеринбург, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22/20,
E-mail: dkopchuk@mail.ru

2,2'-Бипиридины являются наиболее часто используемыми лигандами в координационной и супрамолекулярной химии. Введение остатка ДТТА в состав данных соединений сообщает им возможность выступать в роли лигандов для катионов лантанидов. Среди них хелаты катиона гадолиния (III) используются в качестве контрастных реагентов в МРТ-терапии.

В настоящей работе получены новые водорастворимые комплексы гадолиния(III) на основе 5'-(4-(3-)хлорфенил)-2,2'-бипиридинов, имеющих в положении С6' остаток ДТТА, присоединенный через метиленовый мостик. В качестве исходных соединений для их синтеза были использованы 1,2,4-триазины **1**, полученные циклизацией гидразонов 4-(3-)хлоризонитрозоацетофенонов² с метил 6-формилпиколинатом. Последующая реакция *аза-Дильса – Альдера* с 2,5-норборнадиеном приводит к пиридинам **2**. В результате дальнейшей модификации сложноэфирной группы в две стадии были получены бромметильные производные **3**, взаимодействие которых с эфиром ДТТА приводит к тетраэфирам **4**, кислотный гидролиз которых позволяет получить искомые лиганды **5**. Водорастворимые комплексы последних с Gd^{3+} **6** были получены аналогично приведенным в статье² комплексам Eu^{3+} и Tb^{3+} .



Структура конечных соединений была подтверждена данными масс-спектрометрии (электроспрей) и элементного анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, грант № 075-15-2020-777.

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НОВЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКИ ДТТА И 4-(ПОЛИ)ФТОРФЕНИЛ-2,2'-БИПИРИДИНА

А. П. Криночкин^{a,b,*}, Д. С. Копчук^{a,b}, Г. А. Ким^b, В. А. Шевырин^a, Э. В. Носова^{a,b}, Г. В. Зырянов^{a,b}, О. Н. Чупахин^{a,b}, В. Н. Чарушин^{a,b}

^aУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, 620002, Екатеринбург, Россия

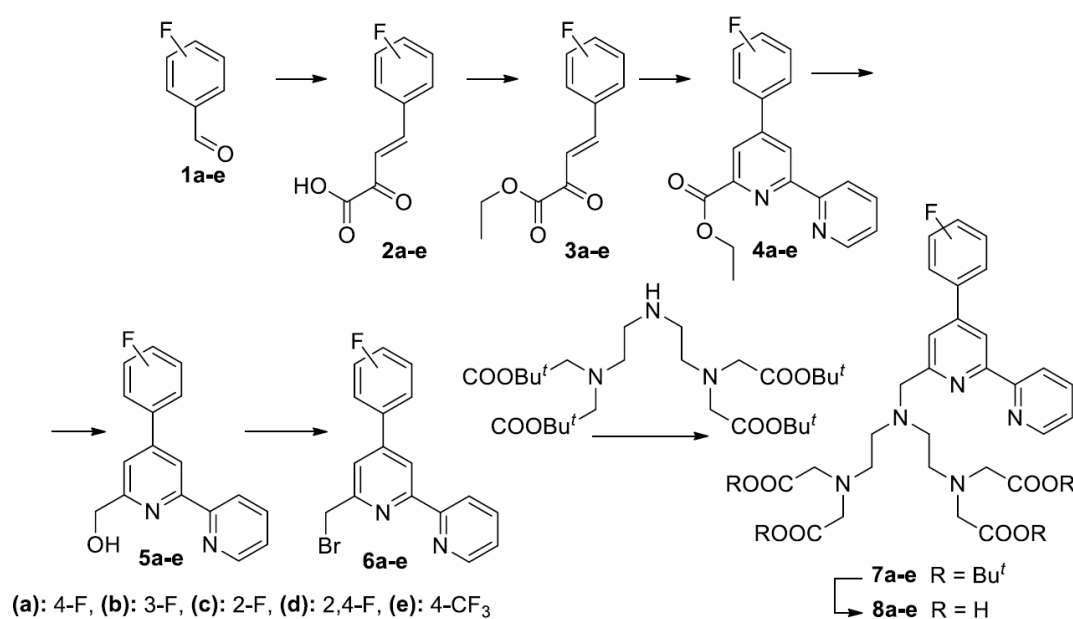
^bИнститут органического синтеза УрО РАН,

620990, Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22/20,

E-mail: yapet89@mail.ru

Люминесцентные комплексы лантанидов представляют интерес в качестве фосфоресцентных меток, хемосенсоров и т. д. Ранее нами были получены лиганды на основе 4-арил-2,2'-бипиридинов с остатком ДТТА в положении С6, комплексы катионов Eu^{3+} и Tb^{3+} которых показали перспективные фотофизические свойства.

В данной работе нами показана возможность получения лигандов, имеющих в положении С4 (поли)фторфенильный фрагмент. В качестве исходных соединений были использованы (поли)фторбензальдегиды **1**. Их конденсация по Кневенагелю с пировиноградной кислотой дает возможность получения кислот **2**, эфир которых образует по методу Крёнке бипиридины **4**. В результате дальнейшей модификации сложноэфирной группы возможно получить в две стадии бромметильные производные **6**, взаимодействие которых с эфиром ДТТА приводит к тетраэфирам **7**, кислотный гидролиз которых позволяет получить искомые лиганды **8**. Комплексы последних с Eu^{3+} и Tb^{3+} показали высокие квантовые выходы (до 16,2 и 49,2% соответственно) и хорошую водорастворимость, что открывает широкие возможности по их дальнейшему практическому применению.



Структура конечных соединений была подтверждена данными масс-спектрометрии (электроспрей) и элементного анализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (грант № 16-43-02020) и РФФИ (грант №19-33-90155).

ПРОТИВОВИРУСНАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ 2-АЛКИЛСУЛЬФАНИЛ-6-НИТРО-1,2,4- ТРИАЗОЛО[5,1-С][1,2,4]ТРИАЗИН-7-ОНОВ

В. Л. Русино^{a,b}, **Е. Н. Уломский**^{a,b}, **Э. Г. Деева**^c, **Г. В. Зырянов**^{a,b}, **Д. С. Копчук**^{a,b},
О. Н. Чупахин^{a,b}

^aУральский федеральный университет, 620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19,

^bИнститут органического синтеза УрО РАН,

620990, Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22/20,

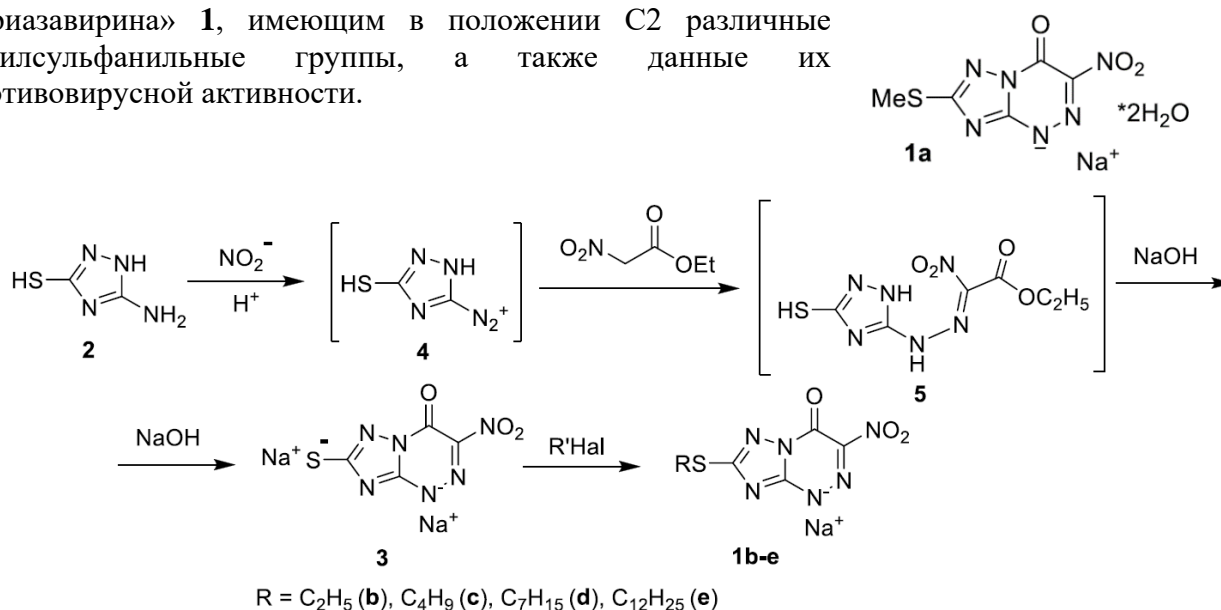
^cФГБУ НИИ гриппа им. А. А. Смородинцева Минздрава России,

197376, Россия, Санкт-Петербург, ул. профессора Попова, 15/17

E-mail: v.l.rusinov@urfu.ru

С учетом текущей эпидемиологической ситуации в мире создание новых противовирусных лекарственных средств является актуальной социально значимой задачей. Известно, что азоло-1,2,4-триазины представляют существенный интерес своей противовирусной активностью. Одним из их представителей является противовирусный препарат «Триазавирин» (**1a**).

В данной работе мы предлагаем оптимизированный синтетический подход к аналогам «Триазавирина» **1**, имеющим в положении С2 различные алкилсульфанильные группы, а также данные их противовирусной активности.



Синтетическая схема включает три стадии: диазотирование имиотиоуразола **2**, азосочетание и циклизацию с образованием динатриевой соли 2-мерkapто-6-нитро-1,2,4-триазоло[5,1-с][1,2,4]триазин-7-она **3** и последующее ее алкилирование с образованием целевых продуктов **1**. Необходимость такой модификации по сравнению с используемой в синтезе «Триазавирина» прямой циклизации 3-алкилсульфанил-5-амино-1,2,4-триазолов обусловлена низкими выходами на стадии диазотирования вследствие плохой растворимости реагентов в реакционной среде.

Соединения **1** прошли испытания на противовирусную активность в НИИ гриппа (г. Санкт-Петербург). Низшие алкилсульфанилтриазолотриазины, как и «Триазавирин», обладают невысокой противовирусной активностью, а при переходе к высшим представителям ряда активность исчезает, что можно объяснить их гидрофобностью. Соединение **1b** демонстрирует сопоставимую с «Триазавирином» активность по отношению к вирусам гриппа H5N1 и ТОРС. По отношению же к вирусам Западного Нила и ВПГ-1 активность соединений **1b**, **1c** и **1e** значительно превышает таковую у «Триазавирина» (последний в данных случаях ее не проявляет).

PR-118

НОВЫЕ 3-(4-ПИРИДИЛ)-1,2,4-ТРИАЗИНЫ И ИХ АНАЛОГИ, ИМЕЮЩИЕ АКТИВНОСТЬ ПРОТИВ ВИРУСОВ ОСПЫ

О. В. Шабунина^a, Я. К. Штайц^a, Д. С. Копчук^{a,b}, А. П. Криночкин^{a,b}, Г. В. Зырянов^{a,b},
В. Л. Русинов^{a,b}, О. Н. Чупахин^{a,b}

^aУральский федеральный университет, ул. Мира, 19, 620002, Екатеринбург, Россия

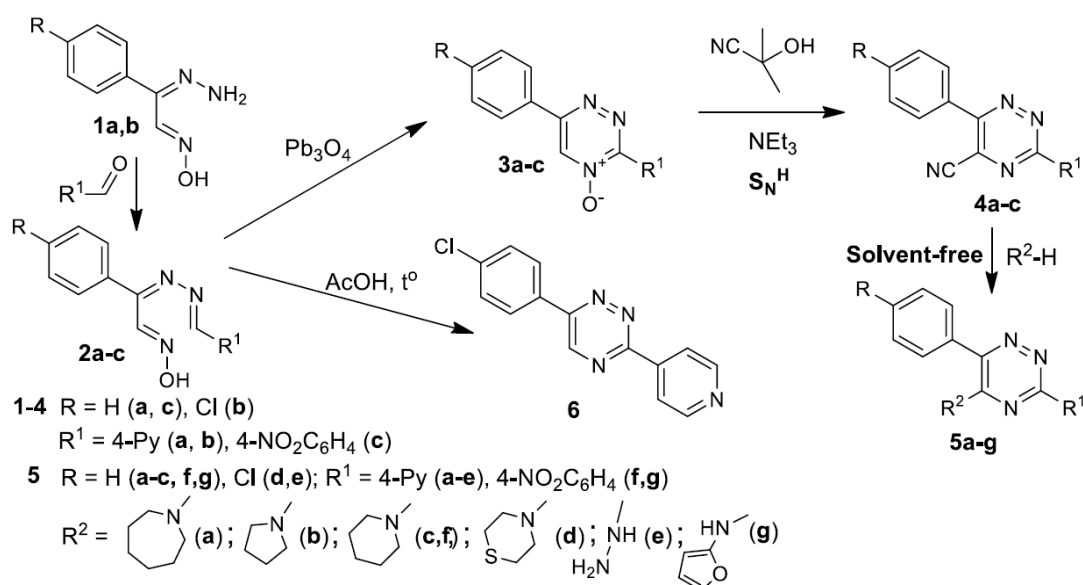
^bИнститут органического синтеза УрО РАН,

620990, Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22/20,

E-mail: v.l.rusinov@urfu.ru

3-(4-Пиридил)-1,2,4-триазины ранее показали различные виды биологической активности, такой, как противогрибковая и противовоспалительная. В данной работе мы сообщаем результаты исследования новых производных 3-(4-пиридил)-1,2,4-триазинов, а также данные активности некоторых из полученных продуктов против вирусов оспы.

Синтез новых соединений был осуществлен конденсацией гидразонов изонитрозоацетофенонов **1** с последующим окислением интермедиатов **2** с получением триазин-4-оксидов **3**. Дальнейшая реакция S_N^H привела к 1,2,4-триазин-5-карбонитрилам **4**, S_N^{ipso} -замещение цианогруппы которых позволило получить целевые соединения **5**, имеющие в положении C5 остатки различных аминов. Данная стадия была выполнена без использования растворителя. 5-Незамещенный триазин **6** был получен дегидратацией интермедиата **2** в кипящей уксусной кислоте. Также для сравнения свойств нами были получены их аналоги **5f,g**, содержащие в положении C3 остаток 4-нитрофенила.



Соединения **5** и **6** прошли испытания на противооспенную активность в Государственном научном центре вирусологии и биотехнологии «Вектор», во многих случаях они показали более низкие значения IC₅₀ по сравнению, в частности, с известным противовирусным препаратом «Цидофовир». В целом наиболее интересные свойства показал триазин **6**, не имеющий заместителей в положении C5, ввиду относительно низких значений IC₅₀ для всех рассматриваемых вирусов оспы и высокого значения TC₅₀.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-73-10144) и РФФИ (грант № 19-33-90155).

PR-119

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ МУЛЬТИЗАМЕЩЕННЫХ 2- И 3-ГИДРОКСИПИРИДИНОВ ИЗ 1,2,4-ТРИАЗИНОВЫХ ПРЕКУРСОРОВ

А.Ф.Хасанов,^{a,b*} Лейла К. Садиева,^a Алексей П. Криночкин,^{a,b} Дмитрий С. Копчук,^{a,b} Ярослав К. Штайц,^a Екатерина С. Старновская,^a Мария И. Савчук,^{a,b} Игорь С. Ковалев,^a Григорий В. Зырянов,^{a,b} Олег Н. Чупахин,^{a,b} Валерий Н. Чарушин^{a,b}

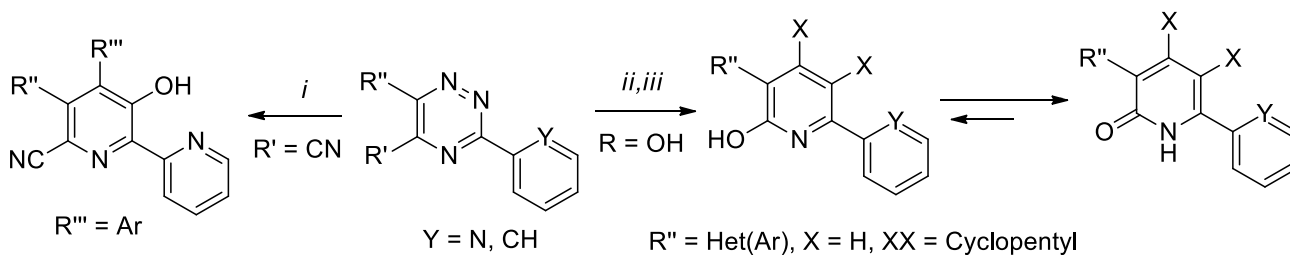
^a Уральский Федеральный Университет, ул. Мира 19., 620002, Екатеринбург, Россия

^b Институт Органического синтеза, Уральское отделение Российской Академии Наук, ул. С. Ковалевской/ул. Академическая 22/20, 620990, Екатеринбург, Россия

E-mail: dkopchuk@mail.ru

Замещенные 2- и 3-гидрокси-пиридины присутствуют в составе природных биоактивных соединений, а также представляют интерес в качестве лекарственных кандидатов, билдинг-блоков, лигандов и флуорофоров. Наиболее типичными методами построения таких систем являются мультикомпонентные или многостадийные реакции, зачастую с использованием труднодоступных реагентов и/или жестких условий.

Нами разработаны несколько формально одностадийных подходов для получения вышеупомянутых соединений с использованием пре-функционализированных 1,2,4-триазиновых прекурсоров. Так, путем взаимодействия 5-циано-1,2,4-триазинов с аминоксазолами получены соответствующие 3-гидроксипиридины. Путем же реакции Богера между замещенными 1,2,4-триазин-5-онами и диенофилами (енаминами или 2,5-норборнадиеном) были синтезированы 2-гидроксипиридины, которые по данным ЯМР представлены преимущественно в виде карбонильных таутомеров.



i = 4-aryloxazol-2-amines, 150 °C, neat; *ii*, 1-morpholinocyclopentene, 210°C, neat;

iii, 2,5-norbornadiene, Xylenes, reflux

Структура конечных соединений была подтверждена данными ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Некоторые из полученных соединений продемонстрировали перспективные фотофизические и координационные свойства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (Грант № 19-73-10144), Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Грант № 19-33-90155) и Совета по грантам Президента Российской Федерации (Грант № НШ-2700.2020.3)

Издатель: индивидуальный предприниматель Шестакова Екатерина Вячеславовна.
620137, г. Екатеринбург, ул. Ботаническая, 17–68
Свидетельство о регистрации серия 66 № 007132690
ОГРН 312667022700046
ИНН 667008285299

ISBN 978-5-6044427-1-5

ISBN 978-5-6044427-1-5



9 785604 442715